

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 08127176  
PUBLICATION DATE : 21-05-96

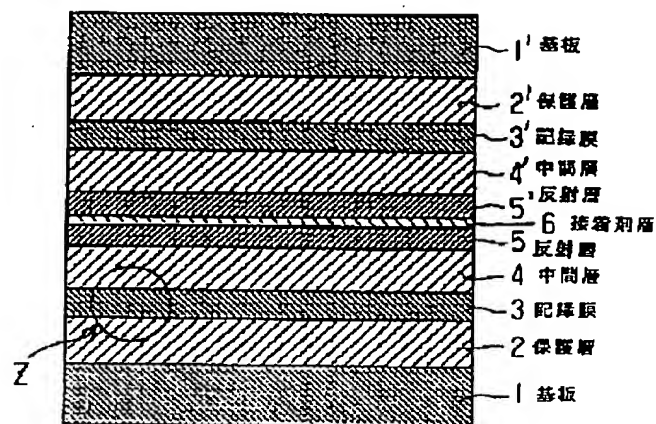
APPLICATION DATE : 31-10-94  
APPLICATION NUMBER : 06267886

APPLICANT : HITACHI LTD;

INVENTOR : NISHIDA TETSUYA;

INT.CL. : B41M 5/26 G11B 7/24 G11B 7/26

TITLE : INFORMATION RECORDING THIN FILM, MANUFACTURE THEREOF  
INFORMATION RECORDING MEDIUM  
AND USING METHOD THEREFOR



ABSTRACT : PURPOSE: To rewrite while holding excellent recording and reproducing characteristics by specifying the mean composition of an information recording thin film in its thickness direction.

CONSTITUTION: An information recording thin film 3 is formed on a board 1 directly or via a protective layer 2, and information is recorded or reproduced by changing the atomic arrangement generated upon irradiating with an energy beam. The mean composition of the film 3 in the thickness direction is represented by a formula  $(\text{Ge}_a\text{Sb}_b\text{Te}_c)_{1-d}\text{X}_d$ , where X is at least one element selected from a group consisting of Cr, Ag, Ba, Co, Ni, Pt, Si, Sr, Au, Cd, Cu, Li, Mo, Mn, Zn, Al, Fe, Pb, Na, Cs, Ga, Pd, Bi, Sn, Ti, V, In, W and lanthanoid element, a, b, c and d satisfy  $0.01 \leq a \leq 0.67$ ,  $0.01 \leq b \leq 0.59$ ,  $0.25 \leq c \leq 0.97$ ,  $0.03 \leq d \leq 0.3$ .

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26				
G 1 1 B 7/24	5 1 1	7215-5D		
7/26		7215-5D		
		7416-2H	B 4 1 M 5/ 26	X

審査請求 未請求 請求項の数72 O L (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願平6-267886  
 (22) 出願日 平成6年(1994)10月31日

(71) 出願人 000005108  
 株式会社日立製作所  
 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地  
 (72) 発明者 廣常 朱美  
 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地  
 株式会社日立製作所中央研究所内  
 (72) 発明者 寺尾 元康  
 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地  
 株式会社日立製作所中央研究所内  
 (72) 発明者 宮内 靖  
 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地  
 株式会社日立製作所中央研究所内  
 (74) 代理人 弁理士 有近 紳志郎

最終頁に続く

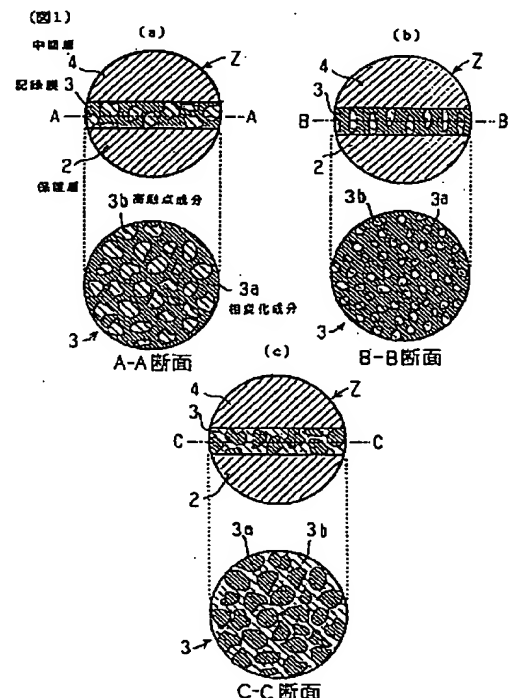
(54) 【発明の名称】 情報記録用薄膜およびその製造方法、ならびに情報記録媒体およびその使用方法

## (57) 【要約】

【目的】 良好な記録・再生特性を保持しながら従来より多数回の書き換えを可能にする。

【構成】 Ge-Sb-Te系の相変化型の記録膜3に、Cr, Ag, Ba, Co, Ni, Pt, Si, Sr, Au, Cd, Cu, Li, Mo, Mn, Zn, Al, Fe, Pb, Na, Cs, Ga, Pd, Bi, Sn, Ti, V, Inおよびランタノイド元素からなる群から選ばれた少なくとも一つの元素Xを添加する。記録膜3中に、相変化成分3aよりも高融点成分3b(元素Xを含む)が析出し、記録・消去時の記録膜3の流動・偏析を防止する。

【効果】 良好な記録・再生特性を保持しながら10<sup>5</sup>回を越える多数回の書き換えが可能になる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に直接または保護層を介して形成された、エネルギービームの照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録・再生する情報記録用薄膜において、

前記情報記録用薄膜の膜厚方向の平均組成が、一般式  $(Ge_aSb_bTe_c)_{1-d}X_d$

で表わされ、

前記 X は Cr, Ag, Ba, Co, Ni, Pt, Si, Sr, Au, Cd, Cu, Li, Mo, Mn, Zn, Al, Fe, Pb, Na, Cs, Ga, Pd, Bi, Sn, Ti, V, In, W, Zn およびランタノイド元素からなる群から選ばれる少なくとも一つの元素を表わし、

前記 a, b, c および d は、それぞれ  $0.01 \leq a \leq 0.67$ ,  $0.01 \leq b \leq 0.59$ ,  $0.25 \leq c \leq 0.97$ ,  $0.03 \leq d \leq 0.3$ , の範囲にあることを特徴とする情報記録用薄膜。

【請求項 2】 前記 a, b および c が、それぞれ  $0.02 \leq a \leq 0.19$ ,  $0.04 \leq b \leq 0.4$ ,  $0.5 \leq c \leq 0.75$ , の範囲にある請求項 1 に記載の情報記録用薄膜。

【請求項 3】 前記 a, b および c が、それぞれ  $0.25 \leq a \leq 0.65$ ,  $0.01 \leq b \leq 0.2$ ,  $0.35 \leq c \leq 0.75$ , の範囲にある請求項 1 に記載の情報記録用薄膜。

【請求項 4】 基板上に直接または保護層を介して構成された、エネルギービームの照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録・再生する情報記録用薄膜において、

前記情報記録用薄膜の平均組成が、Ge, Sb, Te, Cr, Ag, Ba, Co, Ni, Pt, Si, Sr, Au, Cd, Cu, Li, Mo, Mn, Zn, Al, Fe, Pb, Na, Cs, Ga, Pd, Bi, Sn, Ti, V, In, W, Zn およびランタノイド元素からなる群から選ばれる少なくとも一つの元素より構成される少なくとも一つの単体または化合物よりなる、相対的に低い融点を持つ低融点成分 L と、前記元素群から選ばれる少なくとも一つの元素より構成される少なくとも一つの単体または化合物よりなる、相対的に高い融点を持つ高融点成分 H とから構成されていて、

前記低融点成分 L と前記高融点成分 H との平均組成を  $L_jH_k$

の組成式で表わした時、前記低融点成分 L 中の Ge の濃度 g (原子%) と、前記 j および k が、 $k/(j+k) = (2/g) + 0.01$

の関係式を満たす組成を基準組成とし、各元素の膜中の含有量は、前記関係式で決まる値  $\pm 10$  原子% の範囲内にあることを特徴とする情報記録用薄膜。

【請求項 5】 基板上に直接または保護層を介して構成

された、エネルギービームの照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録・再生する情報記録用薄膜において、

前記情報記録用薄膜の平均組成が、相対的に低い融点を持つ低融点成分 L と、相対的に高い融点を持つ高融点成分 H とから構成され、

前記低融点成分 L は、その構成元素が Ge と Sb と Te であると共に相対的に低い融点を持つ少なくとも一つの化合物より成っており、

前記高融点成分 H は、Ge, Sb, Te, Cr, Ag, Ba, Co, Ni, Pt, Si, Sr, Au, Cd, Cu, Li, Mo, Mn, Zn, Al, Fe, Pb, Na, Cs, Ga, Pd, Bi, Sn, Ti, V, In, W および Zn から選ばれる少なくとも一つの元素より構成され、且つ相対的に高い融点を持つ少なくとも一つの単体または化合物より成っており、

しかも、前記低融点成分 L と前記高融点成分 H との平均組成を

$L_jH_k$

の組成式で表わした時、前記低融点成分 L 中の Ge の濃度 g (原子%) と、前記 j および k が、 $k/(j+k) = (2/g) + 0.01$

の関係式を満たす組成を基準組成とし、各元素の膜中の含有量が前記関係式で決まる値  $\pm 10$  原子% の範囲内にあることを特徴とする情報記録用薄膜。

【請求項 6】 前記低融点成分 L が  $GeSb_4Te_7$ 、前記高融点成分 H が  $Cr_4Te_5$  である請求項 4 または 5 に記載の情報記録用薄膜。

【請求項 7】 前記低融点成分 L が  $GeSb_4Te_4$ 、前記高融点成分 H が  $Cr_4Te_5$  である請求項 4 または 5 に記載の情報記録用薄膜。

【請求項 8】 前記低融点成分 L が  $Ge_2Sb_2Te_5$ 、前記高融点成分 H が  $Cr_4Te_5$  である請求項 4 または 5 に記載の情報記録用薄膜。

【請求項 9】 基板上に直接または保護層を介して形成された、エネルギービームの照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録・再生する情報記録用薄膜において、

前記情報記録用薄膜の膜厚方向の平均組成が、一般式  $(Ge_aTe_c)_{1-d}X_d$

で表わされ、

前記 X は Cr, Ag, Ba, Co, Ni, Pt, Si, Sr, Au, Cd, Cu, Li, Mo, Mn, Zn, Al, Fe, Pb, Na, Cs, Ga, Pd, Bi, Sn, Ti, V, In, W, Zn およびランタノイド元素からなる群から選ばれる少なくとも一つの元素を表わし、

前記 a, c および d は、それぞれ  $0.01 \leq a \leq 0.67$ ,  $0.25 \leq c \leq 0.97$ ,  $0.03 \leq d \leq 0.3$ , の範囲にあることを特徴とする情報記録用薄膜。

3

【請求項10】 前記aおよびcが、それぞれ $0.25 \leq a \leq 0.65$ ,  $0.35 \leq c \leq 0.75$ , の範囲にある請求項9に記載の情報記録用薄膜。

【請求項11】 当該情報記録用薄膜の平均組成が、相対的に低い融点を持つ低融点成分Lと相対的に高い融点を持つ低融点成分Hとから構成され、

前記低融点成分Lは、Ge, Te, Cr, Ag, Ba, Co, Ni, Pt, Si, Sr, Au, Cd, Cu, Li, Mo, Mn, Zn, Al, Fe, Pb, Na, Cs, Ga, Pd, Bi, Sn, Ti, V, In, W, Znおよびランタノイド元素からなる群より選ばれる少なくとも1つの元素より構成される少なくとも1つの単体または化合物よりなると共に、相対的に低い融点を持っており、

前記高融点成分Hは、前記元素群より選ばれる少なくとも1つの元素より構成される少なくとも1つの単体または化合物よりなると共に、相対的に高い融点を持っていて、

前記低融点成分Lと前記高融点成分Hとの平均組成を $L_jH_k$

の組成式で表わした時、前記jおよびkが、

$$0.02 \leq [k / (j + k)] \leq 0.2$$

の関係を満たす組成を基準組成とし、各元素の膜中での含有量は前記関係式で決まる値 $\pm 10$ 原子%の範囲内にある請求項9または10に記載の情報記録用薄膜。

【請求項12】 基板上に直接または保護層を介して形成された、エネルギービームの照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録・再生する情報記録用薄膜において、

前記情報記録用薄膜の膜厚方向の平均組成が、一般式  $(Sb_bTe_c)_{1-d}X_d$

で表わされ、

前記XはCr, Ag, Ba, Co, Ni, Pt, Si, Sr, Au, Cd, Cu, Li, Mo, Mn, Zn, Al, Fe, Pb, Na, Cs, Ga, Pd, Bi, Sn, Ti, V, In, W, Znおよびランタノイド元素からなる群から選ばれる少なくとも一つの元素を表わし、

前記b, cおよびdは、それぞれ $0.01 \leq b \leq 0.59$ ,  $0.25 \leq c \leq 0.97$ ,  $0.03 \leq d \leq 0.3$ , の範囲にあることを特徴とする情報記録用薄膜。

【請求項13】 当該情報記録用薄膜の平均組成が、相対的に低い融点を持つ低融点成分Lと相対的に高い融点を持つ低融点成分Hとから構成され、

前記低融点成分Lは、Sb, Te, Cr, Ag, Ba, Co, Ni, Pt, Si, Sr, Au, Cd, Cu, Li, Mo, Mn, Zn, Al, Fe, Pb, Na, Cs, Ga, Pd, Bi, Sn, Ti, V, In, W, Znおよびランタノイド元素からなる群から選ばれる少なくとも1つの元素より構成される少なくとも1つの単体

4

または化合物よりなると共に、相対的に低い融点を持っており、

前記高融点成分Hは、前記元素群より選ばれる少なくとも1つの元素より構成される少なくとも1つの単体または化合物よりなると共に、相対的に高い融点を持っていて、

前記低融点成分Lと前記高融点成分Hとの平均組成を $L_jH_k$

の組成式で表わした時、前記jおよびkが、

$$0.05 \leq [k / (j + k)] \leq 0.4$$

の関係を満たす組成を基準組成とし、各元素の膜中での含有量は前記関係式で決まる値 $\pm 10$ 原子%の範囲内にある請求項12に記載の情報記録用薄膜。

【請求項14】 当該情報記録用薄膜の平均組成が、前記関係式を満たす組成を基準組成とし、各元素の膜中での含有量は前記関係式で決まる値 $\pm 5$ 原子%の範囲内にある請求項4～8のいずれか、あるいは請求項11または13に記載の情報記録用薄膜。

【請求項15】 前記元素Xが、当該情報記録用薄膜の膜厚方向において濃度勾配を有する請求項1～4のいずれか、または請求項6～14のいずれかに記載の情報記録用薄膜。

【請求項16】 当該情報記録用薄膜の残成分より相対的に融点が高い高融点成分からなる析出物を含んでおり、その析出物が前記元素Xを含んでいる請求項1～4のいずれか、または請求項6～15のいずれかに記載の情報記録用薄膜。

【請求項17】 前記高融点成分の析出物の少なくとも一部分が、当該情報記録用薄膜の光入射側の界面近傍に、非連続膜状に平均膜厚 $1 \sim 10$ nmの範囲で存在する請求項5または16に記載の情報記録用薄膜。

【請求項18】 前記高融点成分の析出物の少なくとも一部分が、当該情報記録用薄膜の光入射側と反対側の界面近傍に、非連続膜状に平均膜厚 $1 \sim 10$ nmの範囲で存在する請求項5または16に記載の情報記録用薄膜。

【請求項19】 前記高融点成分の含有量が、当該情報記録用薄膜の膜厚方向において変化する請求項5または請求項16～18のいずれかに記載の情報記録用薄膜。

【請求項20】 前記高融点成分の含有量が、当該情報記録用薄膜の光入射側の界面付近で50%、その反対側の界面付近で10%となるように変化する請求項5または請求項16～19のいずれかに記載の情報記録用薄膜。

【請求項21】 前記高融点成分の構成元素の原子数の和が、当該情報記録用薄膜の構成元素の全原子数の和に対して10～50%の範囲にある請求項5または請求項16～20のいずれかに記載の情報記録用薄膜。

【請求項22】 前記高融点成分の融点が $780^\circ\text{C}$ 以上である請求項5または請求項16～21のいずれかに記載の情報記録用薄膜。

5

【請求項 2 3】 前記高融点成分の融点と当該薄膜の残成分の融点との差が  $150^{\circ}\text{C}$  以上である請求項 5 または請求項 1 6 ~ 2 2 のいずれかに記載の情報記録用薄膜。

【請求項 2 4】 前記高融点成分の析出物が、当該情報記録用薄膜の内部に粒状または柱状に分布している請求項 5 または請求項 1 6 ~ 2 3 のいずれかに記載の情報記録用薄膜。

【請求項 2 5】 前記高融点成分の析出物の当該情報記録用薄膜の膜面方向での最大外寸法が、5 nm 以上、8 0 nm 以下である請求項 2 4 に記載の情報記録用薄膜。

【請求項 2 6】 前記高融点成分の析出物が、当該情報記録用薄膜の両方の界面からその膜厚方向に柱状に延びており、前記析出物の膜厚方向の長さが 5 nm 以上で、当該情報記録用薄膜の膜厚の  $(1/2)$  以下である請求項 2 4 または 2 5 に記載の情報記録用薄膜。

【請求項 2 7】 前記高融点成分の析出物が、当該情報記録用薄膜の一方の界面からその膜厚方向に柱状に延びており、前記析出物の膜厚方向の長さが 1 0 nm 以上で、当該情報記録用薄膜の膜厚以下である請求項 2 4 または 2 5 に記載の情報記録用薄膜。

【請求項 2 8】 前記高融点成分の析出物の当該情報記録用薄膜の膜厚方向の長さが、1 0 nm 以上で、且つ当該情報記録用薄膜の膜厚以下である請求項 2 4 または 2 5 に記載の情報記録用薄膜。

【請求項 2 9】 隣接する 2 つの前記高融点成分の析出物の中心間を結ぶ直線が、当該情報記録用薄膜の膜面方向でそれら析出物の間の領域を通る長さが、2 0 nm 以上、9 0 nm 以下である請求項 2 4 ~ 2 8 のいずれかに記載の情報記録用薄膜。

【請求項 3 0】 当該情報記録用薄膜の残成分より相対的に融点が高い高融点成分からなる多孔質の析出物を含んでおり、当該残成分が前記多孔質析出物の孔内に分布している請求項 5 または請求項 1 6 ~ 2 3 のいずれかに記載の情報記録用薄膜。

【請求項 3 1】 前記高融点成分の多孔質析出物の孔の当該情報記録用薄膜の膜面方向での最大孔寸法が、8 0 nm 以下であり、隣接する 2 つの前記孔の間の領域の当該情報記録用薄膜の膜面方向での最大壁厚さが、2 0 nm 以下である請求項 3 0 に記載の情報記録用薄膜。

【請求項 3 2】 当該情報記録用薄膜の残成分の融点  $650^{\circ}\text{C}$  以下である請求項 5 または請求項 1 6 ~ 3 1 のいずれかに記載の情報記録用薄膜。

【請求項 3 3】 当該情報記録用薄膜の残成分の融点  $250^{\circ}\text{C}$  以下である請求項 5 または請求項 1 6 ~ 3 1 のいずれかに記載の情報記録用薄膜。

【請求項 3 4】 当該情報記録用薄膜の複素屈折率の実数部および虚数部の少なくとも一方が、光の照射によって照射前のそれに対して 2 0 % 以上変化する請求項 1 ~ 3 3 のいずれかに記載の情報記録用薄膜。

6

【請求項 3 5】 基板上に直接または保護層を介して形成された、エネルギービームの照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録または再生する情報記録用薄膜において、

当該情報記録用薄膜の残成分より相対的に融点が高い高融点成分からなる析出物を含んでいて、その析出物が当該情報記録用薄膜の残成分からなる領域内に分布していることを特徴とする情報記録用薄膜。

【請求項 3 6】 前記高融点成分の析出物の当該情報記録用薄膜の膜面方向での最大外寸法が、5 nm 以上、8 0 nm 以下である請求項 3 5 に記載の情報記録用薄膜。

【請求項 3 7】 前記高融点成分の析出物が、当該情報記録用薄膜の両方の界面からその膜厚方向に柱状に延びており、前記析出物の膜厚方向の長さが 5 nm 以上で、当該情報記録用薄膜の膜厚の  $(1/2)$  以下である請求項 3 5 または 3 6 に記載の情報記録用薄膜。

【請求項 3 8】 前記高融点成分の析出物が、当該情報記録用薄膜の一方の界面からその膜厚方向に柱状に延びており、前記析出物の膜厚方向の長さが 1 0 nm 以上で、当該情報記録用薄膜の膜厚以下である請求項 3 5 ~ 3 7 のいずれかに記載の情報記録用薄膜。

【請求項 3 9】 前記高融点成分の析出物の膜厚方向の長さが 1 0 nm 以上で、当該情報記録用薄膜の膜厚以下である請求項 3 5 ~ 3 7 のいずれかに記載の情報記録用薄膜。

【請求項 4 0】 隣接する 2 つの前記高融点成分の析出物の中心間を結ぶ直線が、当該情報記録用薄膜の膜面方向でそれら析出物の間の領域を通る長さが 2 0 nm 以上、9 0 nm 以下である請求項 3 5 ~ 3 9 のいずれかに記載の情報記録用薄膜。

【請求項 4 1】 基板上に直接または保護層を介して形成された、エネルギービームの照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録または再生する情報記録用薄膜において、

当該情報記録用薄膜の残成分より相対的に融点が高い高融点成分からなる多孔質の析出物を含んでおり、当該情報記録用薄膜の残成分が前記多孔質析出物の孔内に分布していることを特徴とする情報記録用薄膜。

【請求項 4 2】 当該情報記録用薄膜の平均組成が、相対的に低い融点を持つ低融点成分 L と相対的に高い融点を持つ高融点成分 H とからなり、

前記低融点成分 L は、Ge, Sb, Te, Cr, Ag, Ba, Co, Ni, Pt, Si, Sr, Au, Cd, Cu, Li, Mo, Mn, Zn, Al, Fe, Pb, Na, Cs, Ga, Pd, Bi, Sn, Ti, V, In, W, Zn およびランタノイド元素からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの元素より構成される少なくとも 1 つの単体または化合物よりなると共に、相対的に低い融点を持っており、

前記高融点成分 H は、前記元素群より選ばれる少なくとも

7

も1つの元素より構成される少なくとも1つの単体または化合物よりなると共に、相対的に高い融点を持っていて、

前記低融点成分Lと前記高融点成分Hとの平均組成を $L_j H_k$

の組成式で表わした時、前記低融点成分中のGeの濃度g(原子%)と、前記jおよびkが、

$$k/(j+k) = (2/g) + 0.01$$

の関係式を満たす組成を基準組成とし、各元素の膜中の含有量は、前記関係式で決まる値±10原子%の範囲内にいる請求項41に記載の情報記録用薄膜。

【請求項43】 前記低融点成分Lが $GeSb_4Te_7$ 、前記高融点成分Hが $Cr_4Te_5$ である請求項42に記載の情報記録用薄膜。

【請求項44】 前記低融点成分Lが $GeSb_4Te_4$ 、前記高融点成分Hが $Cr_4Te_5$ である請求項42に記載の情報記録用薄膜。

【請求項45】 前記低融点成分Lが $Ge_2Sb_2Te_5$ 、前記高融点成分Hが $Cr_4Te_5$ である請求項42に記載の情報記録用薄膜。

【請求項46】 当該情報記録用薄膜の平均組成が、前記関係式を満たす組成を基準組成とし、各元素の膜中の含有量は前記関係式で決まる値±5原子%の範囲内にいる請求項42～45のいずれかに記載の情報記録用薄膜。

【請求項47】 前記高融点成分の多孔質状析出物の孔の当該情報記録用薄膜の膜面方向での最大内寸法が、80nm以下であり、隣接する2つの前記孔の間の領域の当該情報記録用薄膜の膜面方向での最大壁厚さが、20nm以下である請求項41～46のいずれかに記載の情報記録用薄膜。

【請求項48】 当該情報記録用薄膜の残成分の融点が650°C以下である請求項35～47のいずれかに記載の情報記録用薄膜。

【請求項49】 当該情報記録用薄膜の残成分の融点が250°C以下である請求項35～47のいずれかに記載の情報記録用薄膜。

【請求項50】 当該情報記録用薄膜の複素屈折率の実数部および虚数部の少なくとも一方が、光の照射によって照射前のそれに対して20%以上変化する請求項35～49のいずれかに記載の情報記録用薄膜。

【請求項51】 前記高融点成分の構成元素の原子数の和が、当該情報記録用薄膜の全原子数の和に対して10～50%の範囲にある請求項35～50のいずれかに記載の情報記録用薄膜。

【請求項52】 前記高融点成分の融点が780°C以上である請求項35～51のいずれかに記載の情報記録用薄膜。

【請求項53】 前記高融点成分の融点と当該情報記録用薄膜の残成分の融点との差が150°C以上である請

8

求項35～52のいずれかに記載の情報記録用薄膜。

【請求項54】 前記元素XがCrである請求項1～4のいずれか、または請求項6～34のいずれかに記載の情報記録用薄膜。

【請求項55】 前記元素XがMo, Si, Pt, Co, MnおよびWからなる群から選ばれる一種である請求項1～4のいずれか、または請求項6～34のいずれかに記載の情報記録用薄膜。

【請求項56】 請求項1～55のいずれかに記載の情報記録用薄膜の製造方法であって、

基板上に直接または保護層を介して原料薄膜を形成する工程と、

前記原料薄膜にエネルギービームを照射してその原料薄膜中に高融点成分を生成または成長させ、前記情報記録用薄膜を得る工程とを備えてなることを特徴とする情報記録用薄膜の製造方法。

【請求項57】 前記原料薄膜中に前記高融点成分を生成または成長させる工程において、前記高融点成分の含有量をその膜厚方向に変化させる請求項56に記載の情報記録用薄膜の製造方法。

【請求項58】 請求項35～55のいずれかに記載の情報記録用薄膜の製造方法であって、

基板上に直接または保護層を介して、前記高融点成分の材料あるいは前記高融点成分の組成に近い組成を持つ材料を被着させ、島状の種結晶を形成する工程と、前記種結晶の上に前記高融点成分と前記残成分とを含む材料を被着させ、前記高融点成分を選択的に前記種結晶上に成長させると共に、それら種結晶の間を埋めるように前記残成分を成長させる工程とを備えてなることを特徴とする情報記録用薄膜の製造方法。

【請求項59】 前記高融点成分を選択的に成長させる工程において、前記高融点成分の含有量をその膜厚方向に変化させる請求項58に記載の情報記録用薄膜の製造方法。

【請求項60】 請求項1～55のいずれかに記載の情報記録用薄膜を記録層として備えたことを特徴とする情報記録媒体。

【請求項61】 請求項35～55のいずれかに記載の情報記録用薄膜を超解像読出し用のマスク層として備えたことを特徴とする情報記録媒体。

【請求項62】 請求項35～55のいずれかに記載の情報記録用薄膜を超解像読出し用の反射層として備えたことを特徴とする請求項60または61に記載の情報記録媒体。

【請求項63】 請求項1～55のいずれかに記載の情報記録用薄膜を記録層として備え、請求項35～55のいずれかに記載の情報記録用薄膜を超解像読出し用のマスク層として備えたことを特徴とする情報記録媒体。

【請求項64】 請求項1～55のいずれかに記載の情報記録用薄膜を記録層として備え、請求項35～55の

いずれかに記載の情報記録用薄膜を超解像読出し用の反射層として備えたことを特徴とする情報記録媒体。

【請求項65】 前記高融点成分の析出後の前記残成分の融点が $650^{\circ}\text{C}$ 以下である請求項60～64のいずれかに記載の情報記録媒体。

【請求項66】 前記反射層の反射率が60%以上である請求項62～65のいずれかに記載の情報記録媒体。

【請求項67】 前記反射層の膜厚が、150nm以上、300nm以下である請求項62～66のいずれかに記載の情報記録媒体。

【請求項68】 前記記録膜と反対側に配置された $\text{SiO}_2$ からなる第1の保護層と、前記記録膜側に配置された $\text{ZnS-SiO}_2$ からなる第2の保護層とをさらに備えた請求項62～67のいずれかに記載の情報記録媒体。

【請求項69】 請求項35～55のいずれかに記載の情報記録用薄膜を記録層として備えた情報記録媒体の使用方法であって、使用時に前記情報記録用媒体にレーザ光を繰り返し照射して、その情報記録用媒体の前記情報記録用薄膜中に前記高融点成分を析出させる工程を含むことを特徴とする情報記録媒体の使用方法。

【請求項70】 前記情報記録用媒体への前記レーザ光の照射を、情報記録再生装置において行なう請求項69に記載の情報記録媒体の使用方法。

【請求項71】 前記情報記録用媒体への前記レーザ光の照射を、その情報記録媒体の初期化装置において行なう請求項69に記載の情報記録媒体の使用方法。

【請求項72】 請求項1～4のいずれか、または請求項6～34のいずれかに記載の情報記録用薄膜において、

前記情報記録用薄膜にレーザ光を照射すると、当該情報記録用薄膜の残成分より相対的に融点が高い高融点成分が析出し、その析出物は前記元素Xを含んでいると共に当該情報記録用薄膜の残成分からなる領域内に分布する情報記録用薄膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、情報記録用薄膜およびその製造方法、ならびに情報記録媒体およびその使用方法に関し、さらに詳しく言えば、例えば映像や音声などのアナログ信号をFM変調して得た情報や、電子計算機のデータやファクシミリ信号やデジタル・オーディオ信号などのデジタル情報をレーザ光、電子線等のエネルギービームによってリアルタイムで記録または再生することができる情報記録用薄膜とその製造方法、ならびにその情報記録用薄膜を用いた情報記録媒体とその使用方法に関する。

【0002】

【従来の技術】レーザ光を照射して薄膜に情報を記録す

る原理は種々知られているが、そのうちで膜材料の相転移（相変化とも呼ばれる）やフォトダークニングなど、レーザ光の照射による原子配列変化を利用するものは、薄膜の変形をほとんど伴わないため、2枚のディスク部材を直接貼り合わせて両面構造の情報記録媒体が得られるという長所を持つ。また、GeSbTe系の情報記録用薄膜では、情報の書き換えを行なうことができる利点がある。

【0003】しかし、この種の情報記録用薄膜では、 $10^5$ を越える多数回の書き換えを行なうと、当該情報記録用薄膜の一部が流動し、書き換え特性が低下するという問題がある。そこで、従来よりこの薄膜の流動を防止する方法が研究されて来ている。

【0004】例えば、特開平4-228127号公報には、情報記録用薄膜のマイクロセル化によりその流動を防止する方法が開示されている。また、文献T. Ohta et al. "Optical Data Storage", '89 Proc. SPIE, 1078, 27 (1989) には、情報記録用薄膜を薄くして熱容量を下げると共に、それによって隣接する層との付着力の影響が大きくなるのを利用して情報記録用薄膜の流動を防止する方法が開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記従来の情報記録用薄膜では、書き換え可能な相転移型の情報記録用薄膜として用いる場合に次のような問題がある。すなわち、  
①書き換え可能回数が十分でない、  
②書き換え可能回数を多くすると結晶化速度が遅くなる、  
③書き換え可能回数を多くすると再生信号強度が十分でなくなる、  
④長い記録マークを含む情報を記録する場合、情報記録用薄膜中の元素の偏析や記録膜の流動により、最初の数十回の照射で記録マークの形成確率の高い場所と低い場所の反射率レベルが変化することが避けられず、これらの反射率レベルの変化をあらかじめ様に生じさせておく（初期化）ために多数回（例えば3000回）のレーザ光照射が必要である、などである。

【0006】そこで、この発明の目的は、良好な記録・再生特性を保持しながら従来より多数回（例えば $10^5$ 回）の書き換えが可能である情報記録用薄膜およびその製造方法、ならびに情報記録媒体およびその使用方法を提供することにある。

【0007】この発明の他の目的は、良好な再生特性を保持しながら従来より多数回（例えば $10^5$ 回）の読出しが可能な、超解像効果を生ずる情報記録用薄膜およびその製造方法、ならびに情報記録媒体およびその使用方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

(1) この発明の第1の情報記録用薄膜は、基板上に直

## 11

接または保護層を介して形成された、エネルギービームの照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録・再生する情報記録用薄膜において、前記情報記録用薄膜の膜厚方向の平均組成が、一般式  $(Ge_a Sb_b Te_c)_{1-d} X_d$  で表わされ、前記XはCr, Ag, Ba, Co, Ni, Pt, Si, Sr, Au, Cd, Cu, Li, Mo, Mn, Zn, Al, Fe, Pb, Na, Cs, Ga, Pd, Bi, Sn, Ti, V, In, W, Znおよびランタノイド元素からなる群から選ばれる少なくとも一つの元素を表わし、前記a, b, cおよびdは、それぞれ  $0.01 \leq a \leq 0.67$ ,  $0.01 \leq b \leq 0.59$ ,  $0.25 \leq c \leq 0.97$ ,  $0.03 \leq d \leq 0.3$  の範囲にあることを特徴とする。

【0009】組成比を示すa, b, cおよびdが前記範囲に限定されるのは、 $a < 0.01$  であると、結晶化温度が低すぎるからであり、 $a > 0.67$  であると、結晶化速度が低下するからである。

【0010】 $b < 0.01$  であると、初期化のためのレーザ照射回数が多く必要だからであり、 $b > 0.59$  であると、結晶化温度が低すぎるからである。

【0011】 $c < 0.25$  であると、多数回書き換え時のC/Nが低下するからであり、 $c > 0.97$  であると、消去に必要なレーザ照射時間が長すぎるからである。

【0012】 $d < 0.03$  であると、多数回書き換え時の再生信号の搬送波対雑音比(C/N)が低下するからであり、 $d > 0.3$  であると、消去比が低下するからである。

【0013】この発明の第1の情報記録用薄膜では、前記a, bおよびcが、それぞれ  $0.02 \leq a \leq 0.19$ ,  $0.04 \leq b \leq 0.4$ ,  $0.5 \leq c \leq 0.75$  の範囲にあるのが好ましい。

【0014】 $a < 0.02$  であると、結晶化温度が低すぎるからであり、 $a > 0.19$  であると、初期化のためのレーザ照射回数が多く必要だからである。

【0015】 $b < 0.04$  であると、結晶化温度が低すぎるからであり、 $b > 0.4$  であると、結晶化温度が低すぎるからである。

【0016】 $c < 0.5$  であると、多数回書き換え時の再生信号のC/Nが低下するからであり、 $c > 0.75$  であると、消去に必要なレーザ照射時間が長すぎるからである。

【0017】また、前記a, bおよびcが、それぞれ  $0.25 \leq a \leq 0.65$ ,  $0.01 \leq b \leq 0.2$ ,  $0.35 \leq c \leq 0.75$  の範囲にあるのも好ましい。

【0018】 $a < 0.25$  または  $a > 0.65$  であると、非晶質化させた時の反射率差が小さいからである。

【0019】 $b \geq 0.01$  であると、結晶化速度を速くできるからであり、 $b > 0.2$ ,  $c < 0.35$ 、または  $c > 0.75$  であると、反射率差が小さいからである。

## 12

【0020】(2) この発明の第1の情報記録用薄膜では、前記元素Xに加えて、Tl(タリウム)を添加するのが好ましい。Tlの添加により、書き込んだ情報の消去が高速化されてC/Nがより大きくなるからである。この場合、元素XとTlの添加量の和は3%以上、30原子%以下とするのが好ましい。この範囲であれば、書き込んだ情報の消え残りが大きくなるからである。

【0021】Tlの一部または全部に代えて、ハロゲン元素の少なくとも一つを添加してもよいし、Tlに代えてN(窒素)を添加してもよい。書き換え可能回数がさらに向上するからである。

【0022】さらに、他の元素の相対的比率を一定に保ちながら、Tlに代えてSeを3原子%以上、30原子%以下だけ添加すると、耐酸化性の向上または反射率の最適化という効果が得られる。

【0023】(3) この発明の第1の情報記録用薄膜では、当該情報記録用薄膜の平均組成が、前記元素Ge, Sb, TeおよびXから選ばれる少なくとも1つの元素の単体またはそれら元素の化合物よりなる、相対的に低い融点を持つ低融点成分Lと、前記元素Ge, Sb, TeおよびXから選ばれる少なくとも1つの元素の単体またはそれら元素の化合物よりなる、相対的に高い融点を持つ高融点成分Hとから構成されていて、前記低融点成分Lと前記高融点成分Hとの平均組成を $L_j H_k$ の組成式で表わした時、前記jおよびkが、 $0.2 \leq [k / (j + k)] \leq 0.4$  の関係式を満たす組成を基準組成としているのが好ましい。この範囲内にあれば、ジッターが小さいからである。

【0024】この場合、前記Ge, Sb, TeおよびXの各元素の含有量は、前記関係式で決まる基準組成に対して $\pm 10$ 原子%の範囲内にあるのが好ましい。基準組成からの各元素の含有量の変化が大きくなると、記録・消去特性が低下するからである。

【0025】低融点成分Lが $GeSb_4Te_7$ 、高融点成分Hが $Cr_4Te_5$ である場合、前記jおよびkが、 $0.2 \leq [k / (j + k)] \leq 0.3$  の関係式を満たす組成を基準組成としているのが好ましい。この範囲内であれば、ジッターがより小さいからである。

【0026】この場合、前記Ge, Sb, TeおよびXの各元素の含有量は、前記関係式で決まる値に対して $\pm 10$ 原子%の範囲内にあるのが好ましい。基準組成からの各元素の含有量の変化が大きくなると、記録・消去特性が低下するからである。

【0027】低融点成分Lが $Ge_2Sb_2Te_4$ 、高融点成分Hが $Cr_4Te_5$ である場合、前記jおよびkが、 $0.12 \leq [k / (j + k)] \leq 0.22$  の関係式を満たす組成を基準組成としているのが好ましい。この範囲内であれば、ジッターがより小さいからである。

【0028】この場合、前記Ge, Sb, TeおよびX



の各元素の含有量は、前記関係式で決まる値に対して±10原子%の範囲内にあるのが好ましい。それは、基準組成から各元素の含有量が増加すると記録・消去特性が低下するからである。

【0029】低融点成分Lが $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 、高融点成分Hが $\text{Cr}_4\text{Te}_5$ である場合、前記jおよびkが、 $0.05 \leq [k/(j+k)] \leq 0.15$ の関係式を満たす組成を基準組成としているのが好ましい。この範囲内であれば、ジッターが小さいからである。

【0030】この場合、前記Crの含有量は、前記関係式で決まる基準組成に対して±3原子%の範囲内にあり、前記Ge、SbおよびTeの含有量は、前記関係式で決まる基準組成に対して±10原子%の範囲内にあるのが好ましい。それは、基準組成からの各元素の含有量の変化が大きくなると、記録・消去特性が低下するからである。

【0031】また、前記低融点成分中のGeの含有量g(原子%)と、前記kおよびjは、 $k/(j+k) = (2/g) + 0.01$ の関係式を満たすのが好ましい。前記と同様の理由から、前記Geの含有量は、前記基準組成に対して±10原子%の範囲内にあるのが好ましく、±5原子%の範囲内にあるのがより好ましい。

【0032】(4) この発明の第2の情報記録用薄膜は、基板上に直接または保護層を介して形成された、エネルギービームの照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録・再生する情報記録用薄膜において、前記情報記録用薄膜の膜厚方向の平均組成が、一般式( $\text{Ge}_a\text{Te}_c$ ) $_{1-d}\text{X}_d$ で表わされ、前記XはCr, Ag, Ba, Co, Ni, Pt, Si, Sr, Au, Cd, Cu, Li, Mo, Mn, Zn, Al, Fe, Pb, Na, Cs, Ga, Pd, Bi, Sn, Ti, V, In, WおよびZnおよびランタノイド元素からなる群から選ばれる少なくとも一つの元素を表わし、前記a, cおよびdは、それぞれ $0.01 \leq a \leq 0.67$ ,  $0.25 \leq c \leq 0.97$ ,  $0.03 \leq d \leq 0.3$ の範囲にあることを特徴とする。

【0033】この第2の情報記録用薄膜は、上記第1の情報記録用薄膜において、Sbを除いたもの( $b=0$ )に相当する。組成比を示すa, cおよびdが前記範囲に限定されるのは、上記(1)で述べたのと同じ理由による。

【0034】前記a, cおよびdは、それぞれ $0.25 \leq a \leq 0.65$ ,  $0.35 \leq c \leq 0.75$ ,  $0.03 \leq d \leq 0.3$ の範囲にあるのがより好ましい。前記a, cおよびdをこれらの範囲に限定するのが好ましいのは、上記(1)で述べたのと同じ理由による。

【0035】(5) この発明の第2の情報記録用薄膜においても、上記(3)で述べたように、当該情報記録用薄膜の平均組成が、前記元素Ge、TeおよびXからなる群から選ばれる元素の単体またはそれら元素の化合

物よりなる、相対的に低い融点を持つ低融点成分Lと、前記元素Ge、TeおよびXからなる群から選ばれる元素の単体またはそれら元素の化合物よりなる、相対的に高い融点を持つ高融点成分Hとから構成されていて、前記低融点成分Lと前記高融点成分Hとの平均組成を $\text{L}_j\text{H}_k$ の組成式で表わした時、前記jおよびkが、 $0.02 \leq [k/(j+k)] \leq 0.2$ の関係式を満たす組成を基準組成としているのが好ましい。

【0036】前記 $[k/(j+k)]$ をこの範囲に限定するのが好ましいのは、上記(3)で述べたのと同じ理由による。

【0037】この場合、前記Ge、TeおよびXの各元素の含有量は、前記関係式で決まる基準組成に対して±10原子%の範囲内にあるのが好ましい。上記(3)で述べたのと同じ理由による。

【0038】(6) この発明の第3の情報記録用薄膜は、基板上に直接または保護層を介して形成された、エネルギービームの照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録・再生する情報記録用薄膜において、前記情報記録用薄膜の膜厚方向の平均組成が、一般式( $\text{Sb}_b\text{Te}_c$ ) $_{1-d}\text{X}_d$ で表わされ、前記XはCr, Ag, Ba, Co, Ni, Pt, Si, Sr, Au, Cd, Cu, Li, Mo, Mn, Zn, Al, Fe, Pb, Na, Cs, Ga, Pd, Bi, Sn, Ti, V, In, WおよびZnおよびランタノイド元素からなる群から選ばれる少なくとも一つの元素を表わし、前記b, cおよびdは、それぞれ $0.01 \leq b \leq 0.59$ ,  $0.25 \leq c \leq 0.97$ ,  $0.03 \leq d \leq 0.3$ の範囲にあることを特徴とする。

【0039】この第3の情報記録用薄膜は、上記第1の情報記録用薄膜においてGeを除いたものに相当する。組成比を示すa, cおよびdが前記範囲に限定されるのは、上記(1)で述べたのと同じ理由による。

【0040】(7) この第3の情報記録用薄膜においても、上記(3)(5)で述べたように、当該情報記録用薄膜の平均組成が、前記低融点成分Lと高融点成分Hとから構成されていて、前記jおよびkが、 $0.05 \leq [k/(j+k)] \leq 0.4$ の関係式を満たす組成を基準組成としているのが好ましい。

【0041】前記 $[k/(j+k)]$ をこの範囲に限定するのが好ましいのは、上記(3)(5)で述べたのと同じ理由による。

【0042】この場合、前記Ge、TeおよびXの各元素の含有量は、前記関係式で決まる基準組成に対して±10原子%の範囲内にあるのが好ましい。これも上記(3)で述べたのと同じ理由による。

【0043】(8) 前記第1～第3の情報記録用薄膜において、前記元素Xは、当該情報記録用薄膜の膜厚方向において濃度勾配を有するのが好ましい。それは、初期化のためのレーザ照射回数を低減できるという効果が

得られるからである。

【0044】(9) また、前記第1～第3の情報記録用薄膜では、当該情報記録用薄膜の残成分より相対的に融点が高い高融点成分からなる析出物を含んでおり、その析出物が前記元素Xを含んでいるのが好ましい。多数回書き換え時間のC/Nの低下を防ぐことができるからである。

【0045】前記高融点成分の少なくとも一部分が、当該情報記録用薄膜の光入射側の界面近傍に、または光入射側と反対側の界面近傍に、非連続膜状に平均膜厚1～10nmの範囲で存在するのが好ましい。それは、この場合に書き換え可能回数が向上するという効果が得られるからである。

【0046】前記高融点成分の含有量は、当該情報記録用薄膜の膜厚方向において変化するのが好ましい。初期化のためのレーザ照射回数を少なくできるという効果が得られるからである。

【0047】前記高融点成分の含有量が、当該情報記録用薄膜の光入射側の界面付近で50%、その反対側の界面付近で10%となるように変化するのが好ましい。書き換え特性を良好に保ちながら、初期化のためのレーザ照射回数を低減できるからである。

【0048】前記高融点成分の構成元素の原子数の和が、当該情報記録用薄膜の構成元素の全原子数の和に対して10～50%の範囲にあるのが好ましい。原子数の和が10%未満であれば、多数回書き換え時間のC/Nの低下し、50%を越えると消去比が低下するからである。

【0049】前記高融点成分の融点は、780℃以上であるのが好ましい。高融点成分の融点が高いほど、書き換え可能回数が大きくなるからである。

【0050】前記高融点成分の融点と当該薄膜の残成分の融点との差が150℃以上であるのが好ましい。融点の差が大きいほど、書き換え可能回数が大きくなるからである。

【0051】(10) 前記第1～第3の情報記録用薄膜では、前記高融点成分の析出物は、当該情報記録用薄膜の内部に粒状または柱状に分布しているのが好ましい。書き換え可能回数が向上するからである。

【0052】この場合、前記高融点成分の析出物の当該情報記録用薄膜の膜面方向での最大外寸法が、5nm以上、80nm以下であるのが好ましい。5nm未満であれば、書き換え可能回数が小さいからであり、80nmを越えると、多数回書き換え時のC/Nが低下するからである。

【0053】前記高融点成分の析出物が、当該情報記録用薄膜の両方の界面からその膜厚方向に柱状に延びており、前記析出物の膜厚方向の長さが5nm以上で、当該情報記録用薄膜の膜厚の(1/2)以下であるのが好ましい。5nm未満であれば、書き換え可能回数が小さい

からである。

【0054】前記高融点成分の析出物が、当該情報記録用薄膜の一方の界面からその膜厚方向に柱状に延びており、前記析出物の膜厚方向の長さが10nm以上で、当該情報記録用薄膜の膜厚以下であるのが好ましい。10nm未満であれば、書き換え可能回数が小さいからである。

【0055】前記高融点成分の析出物の当該情報記録用薄膜の膜厚方向の長さが、10nm以上で、且つ当該情報記録用薄膜の膜厚以下であるのが好ましい。この範囲内であれば、書き換え可能回数が大きいからである。

【0056】隣接する2つの前記高融点成分の析出物の中心間を結ぶ直線が、当該情報記録用薄膜の膜面方向でそれら析出物の間の領域を通る長さが、20nm以上、90nm以下であるのが好ましい。20nm未満であれば、多数回書き換え後のC/Nが低下するからであり、90nmを越えると、書き換え可能回数が小さいからである。

【0057】(11) 前記第1～第3の情報記録用薄膜では、当該情報記録用薄膜の残成分より相対的に融点が高い高融点成分からなる多孔質の析出物を含んでおり、当該残成分が前記多孔質析出物の孔内に分布していてもよい。この場合でも、前記高融点成分が粒状または柱状に分布した上記(10)の場合と同様の効果が得られるからである。

【0058】前記高融点成分の多孔質析出物の孔の当該情報記録用薄膜の膜面方向での最大孔寸法が、80nm以下であり、隣接する2つの前記孔の間の領域の当該情報記録用薄膜の膜面方向での最大壁厚さが、20nm以下であるのが好ましい。最大孔寸法が80nmを越えると、書き換え可能回数が小さくなり、最大壁厚さが20nmを越えると、多数回書き換え後のC/Nが低下するからである。

【0059】当該情報記録用薄膜の残成分の融点は、650℃以下であるのが好ましく、250℃以下であるのがより好ましい。650℃以下であれば、高融点成分の融点と十分な融点の差があり、250℃以下であれば、さらに感度が良好になるからである。

【0060】当該情報記録用薄膜の複素屈折率の実数部および虚数部の少なくとも一方が、光の照射によって照射前のそれに対して20%以上変化するのが好ましい。この場合に、再生信号が大きくなるからである。

【0061】(12) この発明の第4の情報記録用薄膜は、基板上に直接または保護層を介して形成された、エネルギービームの照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録または再生する情報記録用薄膜において、当該情報記録用薄膜の残成分より相対的に融点が高い高融点成分からなる析出物を含んでいてその析出物が当該情報記録用薄膜の残成分からなる領域内に分布していることを特徴とする。

【0062】(13) この発明の第4の情報記録用薄膜において、前記高融点成分の析出物の当該情報記録用薄膜の膜面方向での最大外寸法は、5nm以上、80nm以下であるのが好ましい。5nm未満では、書き換え可能回数が小さく、80nmを越えると、多数回書き換え後のC/Nが低下するからである。

【0063】前記高融点成分の析出物は、当該情報記録用薄膜の両方の界面からその膜厚方向に柱状に延びており、前記析出物の膜厚方向の長さが5nm以上で、当該情報記録用薄膜の膜厚の(1/2)以下であるのが好ましい。この範囲内であれば書き換え可能回数が大きいからである。

【0064】前記高融点成分の析出物は、当該情報記録用薄膜の一方の界面からその膜厚方向に柱状に延びており、前記析出物の膜厚方向の長さが10nm以上で、当該情報記録用薄膜の膜厚以下であるのが好ましい。この範囲内では書き換え可能回数が大きいからである。

【0065】前記高融点成分の析出物の膜厚方向の長さは、10nm以上で、当該情報記録用薄膜の膜厚以下であるのが好ましい。この範囲内では書き換え可能回数が

【0066】隣接する2つの前記高融点成分の析出物の中心間を結ぶ直線は、当該情報記録用薄膜の膜面方向でそれら析出物の間の領域を通る長さが20nm以上、90nm以下であるのが好ましい。この範囲内では書き換え可能回数が大きく、多数回書き換え後のC/Nが大きいからである。

【0067】(14) この発明の第5の情報記録用薄膜は、基板上に直接または保護層を介して形成された、エネルギービームの照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録または再生する情報記録用薄膜において、当該情報記録用薄膜の残成分より相対的に融点が高い高融点成分からなる多孔質の析出物を含んでおり、当該情報記録用薄膜の残成分が前記多孔質析出物の孔内に分布していることを特徴とする。

【0068】(15) 前記第5の情報記録用薄膜において、前記高融点成分の多孔質状析出物の孔の当該情報記録用薄膜の膜面方向での最大内寸法は、80nm以下、隣接する2つの前記孔の間の領域の当該情報記録用薄膜の膜面方向での最大壁厚さは20nm以下であるのが好ましい。

【0069】最大内寸法が80nmを越えると、書き換え可能回数が小さく、最大壁厚さが20nmを越えると、多数回書き換え後のC/Nが低下するからである。

【0070】当該情報記録用薄膜の残成分の融点は、650°C以下であるのが好ましく、250°C以下であるのがより好ましい。650°C以下であれば、高融点成分の融点と十分な融点の差があり、250°C以下であれば、さらに感度が良好になるからである。

【0071】当該情報記録用薄膜の複素屈折率の実数部

および虚数部の少なくとも一方は、光の照射によって照射前のそれに対して20%以上変化するのが好ましい。この場合に再生信号が大きくなるからである。

【0072】前記高融点成分の構成元素の原子数の和は、当該情報記録用薄膜の全原子数の和に対して10~50%の範囲にあるのが好ましい。この範囲内では、書き換え可能回数が大きく、多数回書き換え後のC/Nが大きいからである。

【0073】前記高融点成分の融点は、780°C以上であるのが好ましい。この場合に記録・再生時に融解し難くなるからである。

【0074】前記高融点成分の融点と当該情報記録用薄膜の残成分の融点との差は、150°C以上であるのが好ましい。この場合に記録・再生時に融解し難くなるからである。

【0075】(16) 前記第1~第5の情報記録用薄膜において、前記元素XがCrであるのが好ましい。初期化工程において、より少ない回数のレーザ光照射で記録・消去特性が安定するからである。

【0076】また前記元素Xは、Mo, Si, Pt, Co, MnおよびWからなる群から選ばれる一種であつてもよい。初期化工程において、Crに次いで少ない回数のレーザ光照射で記録・消去特性が安定するからである。

【0077】(17) 前記第1~第5の情報記録用薄膜において、前記高融点成分は化合物でもよいし、元素単体や合金でもよい。好ましいものとしては、例えば、Cr<sub>4</sub>Te<sub>5</sub>, LaTe<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, La<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>, LaTe, La<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>, La<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>, LaTe<sub>3</sub>, La<sub>3</sub>Te, La<sub>2</sub>Sb, La<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>, LaSb, LaSb<sub>2</sub>, La<sub>3</sub>Ge, La<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>, La<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>, La<sub>5</sub>Ge<sub>4</sub>, LaGe, La<sub>3</sub>Ge<sub>5</sub>, Ag<sub>2</sub>Te, Cr<sub>5</sub>Te<sub>8</sub>, Cr<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, CrSb, Cr<sub>3</sub>Ge, Cr<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>, Cr<sub>11</sub>Ge<sub>8</sub>, CrGe, Cr<sub>11</sub>Ge<sub>19</sub>, PtTe<sub>2</sub>, Pt<sub>4</sub>Te<sub>5</sub>, Pt<sub>5</sub>Te<sub>4</sub>, Pt<sub>4</sub>Sb, Pt<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>, PtSb, Pt<sub>3</sub>Ge, Pt<sub>2</sub>Ge, Pt<sub>3</sub>Ge<sub>2</sub>, PtGe, Pt<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>, PtGe<sub>3</sub>, NiTe, NiTe<sub>0.85</sub>, NiSb, Ni<sub>3</sub>Ge, Ni<sub>5</sub>Ge<sub>2</sub>, Ni<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>, NiGe, CoTe<sub>2</sub>, CoSb<sub>2</sub>, CoSb<sub>3</sub>, Co<sub>5</sub>Ge<sub>2</sub>, Co<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>, CoGe, Co<sub>5</sub>Ge<sub>7</sub>, CoGe<sub>2</sub>, Si<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, SiSb, SiGe, CeTe, Ce<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>, Ce<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Ce<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>, CeTe<sub>2</sub>, CeTe<sub>3</sub>, Ce<sub>2</sub>Sb, Ce<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub>, Ce<sub>4</sub>Sb<sub>5</sub>, CeSb, CeSb<sub>2</sub>, Ce<sub>3</sub>Ge, Ce<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>, Ce<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>, Ce<sub>5</sub>Ge<sub>4</sub>, CeGe, Ce<sub>3</sub>Ge<sub>5</sub>, Ce<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Ce<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>, Ce<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>, CeSi, Ce<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>, CeSi<sub>2</sub>, Cr<sub>3</sub>Si, Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, CrSi, CrSi<sub>3</sub>, CrSi<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>Si, CoSi, CoSi<sub>2</sub>, NiSi<sub>2</sub>, NiSi, Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>, Ni<sub>2</sub>Si, Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>, Ni<sub>3</sub>Si, Pt<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>, Pt<sub>2</sub>Si, PtSi, LaSi<sub>2</sub>, Ag<sub>3</sub>In,

Ag<sub>2</sub>In, Bi<sub>2</sub>Ce, BiCe, Bi<sub>3</sub>Ce<sub>4</sub>, Bi<sub>3</sub>Ce<sub>5</sub>, BiCe<sub>2</sub>, Cd<sub>11</sub>Ce, Cd<sub>6</sub>Ce, Cd<sub>58</sub>Ce<sub>13</sub>, Cd<sub>3</sub>Ce, Cd<sub>2</sub>Ce, CdCe, Ce<sub>3</sub>In, Ce<sub>2</sub>In, Ce<sub>1+x</sub>In, Ce<sub>3</sub>In<sub>5</sub>, CeIn<sub>2</sub>, CeIn<sub>3</sub>, Ce<sub>2</sub>Pb, CePb, CePb<sub>3</sub>, Ce<sub>3</sub>Sn, Ce<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub>, Ce<sub>5</sub>Sn<sub>4</sub>, Ce<sub>11</sub>Sn<sub>10</sub>, Ce<sub>3</sub>Sn<sub>5</sub>, Ce<sub>3</sub>Sn<sub>7</sub>, Ce<sub>2</sub>Sn<sub>5</sub>, CeSn<sub>3</sub>, CeZn, CeZn<sub>2</sub>, CeZn<sub>3</sub>, Ce<sub>3</sub>Zn<sub>11</sub>, Ce<sub>13</sub>Zn<sub>58</sub>, CeZn<sub>5</sub>, Ce<sub>3</sub>Zn<sub>22</sub>, Ce<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>, CeZn<sub>11</sub>, Cd<sub>21</sub>Co<sub>5</sub>, CoGa, CoGa<sub>3</sub>, CoSn, Cr<sub>3</sub>Ga, CrGa, Cr<sub>5</sub>Ga<sub>6</sub>, CrGa<sub>4</sub>, Cu<sub>9</sub>Ga<sub>4</sub>, Cu<sub>3</sub>Sn, Cu<sub>3</sub>Zn, Bi<sub>2</sub>La, BiLa, Bi<sub>3</sub>La<sub>4</sub>, Bi<sub>3</sub>La<sub>5</sub>, BiLa<sub>2</sub>, Cd<sub>11</sub>La, Cd<sub>17</sub>La<sub>2</sub>, Cd<sub>9</sub>La<sub>2</sub>, Cd<sub>2</sub>La, CdLa, Ga<sub>6</sub>La, Ga<sub>2</sub>La, GaLa, Ga<sub>3</sub>La<sub>5</sub>, GaLa<sub>3</sub>, In<sub>3</sub>La, In<sub>2</sub>La, In<sub>5</sub>La<sub>3</sub>, In<sub>x</sub>La, InLa, InLa<sub>2</sub>, InLa<sub>3</sub>, La<sub>5</sub>Pb<sub>3</sub>, La<sub>4</sub>Pb<sub>3</sub>, La<sub>11</sub>Pb<sub>10</sub>, La<sub>3</sub>Pb<sub>4</sub>, La<sub>5</sub>Pb<sub>4</sub>, LaPb<sub>2</sub>, LaPb<sub>3</sub>, LaZn, LaZn<sub>2</sub>, LaZn<sub>4</sub>, LaZn<sub>5</sub>, La<sub>3</sub>Zn<sub>22</sub>, La<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>, LaZn<sub>11</sub>, LaZn<sub>13</sub>, NiBi, Ga<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>, GaNi, Ga<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>, Ga<sub>3</sub>Ni<sub>5</sub>, GaNi<sub>3</sub>, Ni<sub>3</sub>Sn, Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>, Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>, NiZn, Ni<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub>, PtBi, PtBi<sub>2</sub>, PtBi<sub>3</sub>, PtCd<sub>2</sub>, PtCd<sub>9</sub>, Ga<sub>7</sub>Pt<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>Pt, Ga<sub>3</sub>Pt<sub>2</sub>, GaPt, Ga<sub>3</sub>Pt<sub>5</sub>, GaPt<sub>2</sub>, GaPt<sub>3</sub>, In<sub>7</sub>Pt<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>Pt, In<sub>3</sub>Pt<sub>2</sub>, InPt, In<sub>5</sub>Pt<sub>6</sub>, In<sub>2</sub>Pt<sub>3</sub>, InPt<sub>2</sub>, InPt<sub>3</sub>, Pt<sub>3</sub>Pb, PtPb, Pt<sub>2</sub>Pb<sub>3</sub>, Pt<sub>3</sub>Sn, PtSn, Pt<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub>, PtSn<sub>2</sub>, PtSn<sub>4</sub>, Pt<sub>3</sub>Zn, PtZn<sub>2</sub>, AlS, Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, BaS, BaC<sub>2</sub>, CdS, Co<sub>4</sub>S<sub>3</sub>, Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, CoS, CoO, Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CrO, CrS, CrN, Cr<sub>2</sub>N, Cr<sub>23</sub>C<sub>63</sub>, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>S, Cu<sub>9</sub>S<sub>5</sub>, CuO, Cu<sub>2</sub>O, In<sub>4</sub>S<sub>5</sub>, In<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mo<sub>2</sub>C, MoC, Mn<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, Mn<sub>4</sub>C, Mn<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, NiO, SiS<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>Te, CuTe, Cu<sub>3</sub>Sb, Mn<sub>2</sub>Sb, MnTe, MnTe<sub>2</sub>, Mn<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>.<sub>25</sub>Ge, Mn<sub>5</sub>Ge, Mn<sub>3</sub>Ge<sub>2</sub>, Ge<sub>3</sub>W, Te<sub>2</sub>W, AlSb, Al<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>Ge, FeGe<sub>2</sub>, FeSb<sub>2</sub>, Mo<sub>3</sub>Sb<sub>7</sub>, Mo<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>, MoTe<sub>2</sub>, PbTe, GePd<sub>2</sub>, Ge<sub>2</sub>Pd<sub>5</sub>, Ge<sub>9</sub>Pd<sub>25</sub>, GePd<sub>5</sub>, Pd<sub>3</sub>Sb, Pd<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub>, PdSb, SnTe, Ti<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>, Ge<sub>31</sub>V<sub>17</sub>, Ge<sub>8</sub>V<sub>11</sub>, Ge<sub>3</sub>V<sub>5</sub>, GeV<sub>3</sub>, V<sub>5</sub>Te<sub>4</sub>, V<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>, ZnTe, Ag<sub>2</sub>Se, Cu<sub>2</sub>Se, Al<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, InAs, CoSe, Mn<sub>3</sub>In, Ni<sub>3</sub>In, NiIn, Ni<sub>2</sub>In<sub>3</sub>, Ni<sub>3</sub>In<sub>7</sub>, PbSe, および、これら高融点成分の構成元素の酸化物のうち高融点のもの、など、元素Xを含む高融点化合物が挙げられる。

【0078】その他、ここで挙げた元素Xを含む高融点化合物に近い組成のもの、あるいはこれら化合物の混合組成や、その混合組成に近い3元以上の化合物であってもよい。

【0079】これらの元素Xを含む高融点化合物の中では、Cr<sub>4</sub>Te<sub>5</sub>, CrSb, LaSb, CoSb, Cr<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>, LaTe<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Cr<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>, CoTe, Co<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>Te, CuTe, Cu<sub>3</sub>Sb, MnTe, MnTe<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>Sbが特に好ましい。初期化工程において、より少ない回数のレーザ光照射で記録・消去特性が安定するからである。

【0080】前記高融点成分の析出物に含まれる酸化物、硫化物、窒化物、炭化物の含有量は、高融点成分の40原子%未満とするのが好ましく、10原子%未満とするのがより好ましい。40原子%未満では、ノイズの上昇を防ぐことができ、10原子%未満では、さらにノイズを低く保つことができるからである。

【0081】(18) 前記第1～第5の情報記録用薄膜において、前記残成分としては、例えば、Bi, Sn, Pb, Sb, Te, Zn, Cd, Se, In, Ga, S, Tl, Mg, Tl<sub>2</sub>Se, TlSe, Tl<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Tl<sub>3</sub>Te<sub>2</sub>, TlTe, InBi, In<sub>2</sub>Bi, TeBi, Tl-Se, Tl-Te, Pb-Sn, Bi-Sn, Se-Te, S-Se, Bi-Ga, Sn-Zn, Ga-Sn, Ga-In, In<sub>3</sub>SeTe<sub>2</sub>, AgInTe<sub>2</sub>, GeSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>, Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>, GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>, GeBi<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>, GeBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>, Ge<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Te<sub>6</sub>, Sn<sub>2</sub>Sb<sub>6</sub>Se<sub>11</sub>, Sn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Se<sub>5</sub>, SnSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>, Pb<sub>2</sub>Sb<sub>6</sub>Te<sub>11</sub>, CuAsSe<sub>2</sub>, Cu<sub>3</sub>AsSe<sub>3</sub>, CuSbS<sub>2</sub>, CuSbSe<sub>2</sub>, InSe, Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, SnSb, FeTe, Fe<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, FeTe<sub>2</sub>, ZnSb, Zn<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>, VTe<sub>2</sub>, V<sub>5</sub>Te<sub>8</sub>, AgIn<sub>2</sub>, BiSe, InSb, In<sub>2</sub>Te, In<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>, などが挙げられる。これら化合物の混合組成や、混合組成に近い3元以上の化合物であってもよい。

【0082】前記残成分は、GeSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>, GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>, またはGe<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>であるのが好ましい。この場合、GeSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>よりもGeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>の方が、また、GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>よりもGe<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>の方がより好ましい。それは、消去比が25dBになるための初期化用レーザ光照射回数が少ないからである。一方、記録膜の流動が生じ難い構造にするための保護層の膜厚の範囲は、GeSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>, GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>, Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>の順に広くなる。

【0083】GeSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>, GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>, またはGe<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>に近い組成のものや、これらの混合組成や混合組成に近い3元以上の化合物であってもよい。

【0084】(19) この発明の第1の情報記録用薄膜の製造方法は、この発明の第1～第5の情報記録用

膜の製造方法であって、基板上に直接または保護層を介して原料薄膜を形成する工程と、前記原料薄膜にエネルギービームを照射してその原料薄膜中に高融点成分を生成または成長させ、前記情報記録用薄膜を得る工程とを備えてなることを特徴とする。

【0085】前記原料薄膜中に前記高融点成分を生成または成長させる工程では、前記高融点成分の含有量をその膜厚方向に変化させるのが好ましい。

【0086】(20) この発明の第2の情報記録用薄膜の製造方法は、この発明の第4～第5の情報記録用薄膜の製造方法であって、基板上に直接または保護層を介して前記高融点成分の材料あるいは高融点成分の組成に近い組成を持つ材料を被着させて島状の種結晶を形成する工程と、前記種結晶の上に前記高融点成分と前記残成分を含む材料を被着させ、前記高融点成分を選択的に前記種結晶上に成長させると共に、それら種結晶の間を埋めるように前記残成分を成長させる工程とを備えてなることを特徴とする。

【0087】前記高融点成分を選択的に成長させる工程では、前記高融点成分の含有量をその膜厚方向に変化させるのが好ましい。

【0088】(21) この発明の第1の情報記録媒体は、前記第1～第5の情報記録用薄膜のいずれかを記録層として備えたことを特徴とする。

【0089】(22) この発明の第2の情報記録媒体は、前記第4～第5の情報記録用薄膜のいずれかを超解像読出し用のマスク層として備えたことを特徴とする。

【0090】(23) 前記第3の情報記録媒体では、前記第4～第5の情報記録用薄膜のいずれかを超解像読出し用の反射層として備えたことを特徴とする。

【0091】前記反射層は、Si-Sn、Si-GeおよびSi-In化合物の少なくとも1つ、またはこれに近い組成を持つのが好ましい。記録膜の吸収率を制御できるという効果が得られるからである。

【0092】(24) この発明の第4の情報記録媒体は、前記第1～第5の情報記録用薄膜のいずれかを記録層として備え、前記第4～第5の情報記録用薄膜のいずれかを超解像読出し用のマスク層として備えたことを特徴とする。

【0093】(25) この発明の第5の情報記録媒体は、前記第1～第5の情報記録用薄膜のいずれかを記録層として備え、前記第4～第5の情報記録用薄膜のいずれかを超解像読出し用の反射層として備えたことを特徴とする。

【0094】(26) 前記第1～5の情報記録媒体では、前記高融点成分の析出後の前記残成分の融点は、650°C以下であるのが好ましい。高融点成分の融点と十分な差があるからである。

【0095】前記反射層の反射率は、60%以上であるのが好ましい。記録感度が大きくなるからである。

【0096】前記反射層の膜厚は、150nm以上、300nm以下であるのが好ましい。150nm未満であれば、多数回書き換え時のC/Nが少し低くなり、300nmを越えると、膜の製作に時間がかかるからである。

【0097】さらに、前記記録膜と反対側に配置されたSiO<sub>2</sub>からなる第1の保護層と、前記記録膜側に配置されたZnS-SiO<sub>2</sub>層とからなる第2の保護層とをさらに備えるのが好ましい。この場合、記録膜の流動を抑制する効果があるからである。

【0098】(27) この発明の情報記録媒体の使用方法は、前記第1～第5の情報記録用薄膜のいずれかを記録層として備えた情報記録媒体の使用方法であって、使用時に前記情報記録用媒体にレーザ光を繰り返し照射して、その情報記録用媒体の前記情報記録用薄膜中に前記高融点成分を析出させる工程を含むことを特徴とする。

【0099】前記情報記録用媒体への前記レーザ光の照射は、情報記録再生装置またはその情報記録媒体の初期化装置において行なうのが好ましい。記録膜の初期化を早く行えるからである。

【0100】(28) 前記第1～第5の情報記録用薄膜では、前記情報記録用薄膜にレーザ光を照射すると、当該情報記録用薄膜の残成分より相対的に融点が高い高融点成分が析出し、その析出物は前記元素Xを含んでいると共に当該情報記録用薄膜の残成分からなる領域内に分布するようにしてもよい。

【0101】

【作用】この発明の第1～第3の情報記録用薄膜では、Ge、SbおよびTeに前記元素Xが添加されているので、レーザ光などの記録・再生用のエネルギービームの照射によって融解しない高融点成分の析出物が内部に生成される。このため、高融点成分以外の残成分が前記エネルギービームによって融解しても、その流動および偏析が高融点成分を含まない場合に比べて効果的に防止される。

【0102】その結果、多数回(例えば10<sup>5</sup>回を越える回数)書き換えした場合でも、搬送波対雑音比(C/N)が安定し、記録および再生特性を良好に保ちながら従来より多数回の書き換えあるいは読み出しが可能となる。

【0103】この発明の第4～第5の情報記録用薄膜では、高融点成分の析出物を内部に含んでいるため、照射によって前記高融点成分の析出物が融解しないように、レーザ光などの記録・再生用のエネルギービームを照射すれば、前記高融点成分以外の残成分が前記エネルギービームによって融解しても、その流動および偏析が高融点成分を含まない場合に比べて効果的に防止される。

【0104】その結果、多数回(例えば10<sup>5</sup>回を越える回数)書き換えした場合でも、搬送波対雑音比(C/N)

N)が安定し、記録および再生特性を良好に保ちながら従来より多数回の書き換えあるいは読み出しが可能となる。

【0105】この発明の第1および第2の情報記録用薄膜の製造方法では、前記第1～第9の情報記録用薄膜が容易に得られる。

【0106】この発明の第1および第4の情報記録媒体では、前記第1～第5の情報記録用薄膜のいずれかを記録層として備えているので、多数回（例えば $10^5$ 回を越える回数）書き換えした場合でも、搬送波対雑音比（C/N）が安定し、記録および再生特性を良好に保ちながら従来より多数回の書き換えあるいは読み出しが可能となる。

【0107】この発明の第2の情報記録媒体では、前記第1～第5の情報記録用薄膜のいずれかを超解像読出し用のマスク層として備えているので、その情報記録媒体に光スポットが照射されると、光スポット内の高温部では前記高融点成分以外の残成分が少なくとも融解する。高温部の屈折率の実数部または虚数部（消費係数）は、光スポット外の低温部のそれよりも小さくなるため、前記マスク層により、光スポット径の領域の一部が部分的にマスクされ、あたかも光スポット径が減少したようになる。

【0108】その結果、光スポット径よりも小さい記録マークを読み出すことができる、すなわち超解像読出しが可能となる。

【0109】この発明の第3および第5の情報記録媒体では、前記第1～第5の情報記録用薄膜のいずれかを超解像読出し用の反射層として備えているので、その情報記録媒体に光スポットが照射されると、光スポット内の高温部では前記高融点成分以外の残成分が少なくとも融解する。前記第1～第5のいずれかの情報記録用薄膜よりなる反射層に光スポットが照射されると、光スポットの径内の高温部の屈折率の実数部または消費係数が光スポット外の低温部のそれよりも小さくなる。このため、当該反射層の高温部に照射された光の反射光には、記録マークの読み取りに十分なコントラストが与えられなくなる。

【0110】その結果、あたかも光スポット径が減少したようになるため、光スポット径より小さいピッチで形成された記録マークを読み出すことができる、すなわち超解像読出しが可能となる。

【0111】この発明の第1～第3の情報記録用媒体の製造方法では、第1～第3の情報記録媒体が容易に得られる。

【0112】この発明の情報記録媒体の使用方法では、使用時にこの発明の第1～第9の情報記録用薄膜にレーザ光を照射するので、レーザ光の照射によって融解しない高融点成分の析出物が内部に生成される。よって、この発明の第1～第9の情報記録用薄膜の利点を効果的に

利用できる。

【0113】

【実施例】以下、この発明を実施例によって詳細に説明する。

【0114】〔実施例1〕

（構成・製法）図3は、この発明の実施例1の情報記録用薄膜を用いたディスク状情報記録媒体の断面構造を示す。この媒体は次のようにして製作された。

【0115】まず、直径13cm、厚さ1.2mmで、表面に断面U字形のトラッキング溝を有するポリカーボネート基板1を形成した。次に、この基板1の上に次のような薄膜を順次、形成するため、基板1をマグネトロン・スパッタリング装置内に置いた。この装置は複数のターゲットを持ち、積層膜を順次、形成することができるものである。また、形成される膜厚の均一性および再現性に優れている。

【0116】マグネトロン・スパッタリング装置により、基板1の上にならず（ZnS）80%・（SiO<sub>2</sub>）20%の組成を持つ薄膜、すなわちZn<sub>40</sub>S<sub>40</sub>Si<sub>10</sub>O<sub>13</sub>膜よりなる保護層2を膜厚約130nmとなるように形成した。続いて、保護層2上に、高融点成分であるCr<sub>4</sub>Te<sub>5</sub>膜（図示せず）を島状に平均膜厚3nmまで形成した後、その上にGe<sub>7</sub>Sb<sub>27</sub>Te<sub>57</sub>Cr<sub>9</sub>、すなわち（GeSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>）<sub>8</sub>（Cr<sub>4</sub>Te<sub>5</sub>）<sub>2</sub>の組成を持つ記録膜3を、膜厚約22nmまで形成した。この際、Cr<sub>4</sub>Te<sub>5</sub>ターゲットとGeSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>ターゲットとによる回転同時スパッタ法を用いた。

【0117】島状に形成された個々のCr<sub>4</sub>Te<sub>5</sub>膜のサイズは、2～20nm程度、島のピッチは（島のサイズ）×1.5～10倍の範囲が望ましい。それは、この範囲であれば、初期化のためのレーザ照射回数を小さくでき、ノイズも上昇しないからである。

【0118】この工程では、Cr<sub>4</sub>Te<sub>5</sub>膜は必ずしも形成する必要はないが、形成する方が好ましい。それは、Cr<sub>4</sub>Te<sub>5</sub>膜を形成しない場合には記録膜3の流動がやや起こりやすくなるからである。

【0119】Cr<sub>4</sub>Te<sub>5</sub>膜を形成しない場合、記録膜3中に析出する高融点成分は、後述する初期結晶化の際に生じるもののみとなる。

【0120】次に、記録膜3上に、（ZnS）<sub>80</sub>（SiO<sub>2</sub>）<sub>20</sub>膜よりなる中間層4を約40nmの膜厚まで形成した後、その上に同じスパッタリング装置内でAl<sub>97</sub>Ti<sub>3</sub>膜よりなる反射層5を膜厚200nmまで形成した。こうして、第1のディスク部材を得た。

【0121】他方、まったく同様の方法により、第1のディスク部材と同じ構成を持つ第2のディスク部材を得た。第2のディスク部材は、直径13cm、厚さ1.2mmの基板1'上に順に積層された、膜厚約130nmの（ZnS）<sub>80</sub>（SiO<sub>2</sub>）<sub>20</sub>膜よりなる保護層2'、平均膜厚3nmのCr<sub>4</sub>Te<sub>5</sub>膜（図示せず）、膜厚約2

25

2 nmのGe<sub>1</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>Cr<sub>9</sub>、すなわち(GeSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>)<sub>8</sub>(Cr<sub>4</sub>Te<sub>5</sub>)<sub>2</sub>の記録膜3'、膜厚約40 nmの(ZnS)<sub>80</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>膜よりなる中間層4'、および膜厚200 nmのAl<sub>97</sub>Ti<sub>3</sub>膜よりなる反射層5'を備えている。

【0122】その後、塩化ビニル酢酸ビニル系ホットメルト接着剤層6を介して、前記第1および第2のディスク部材の反射層5、5'同士を貼り合わせ、図3に示すディスク状情報記録媒体を得た。

【0123】この情報記録媒体では、反射層5、5'の全面を接着すると、全面を接着しない場合に比べて書き換え可能回数を多くすることができ、また、反射層5、5'の記録領域に対応する箇所に接着剤を付けない場合、その箇所にも接着剤を付けた場合よりも少し記録感度が高くなった。

【0124】この情報記録媒体の記録膜3、3の組成を一般式で書くと、(Ge<sub>0.08</sub>Sb<sub>0.33</sub>Te<sub>0.59</sub>)<sub>0.91</sub>Cr<sub>0.09</sub>となる。また、添加元素XはCrである。

【0125】(初期結晶化)前記のようにして製作したディスク状情報記録媒体の記録膜3、3'に、次のようにして初期結晶化を行なった。なお、記録膜3'についてもまったく同様であるから、以下の説明では記録膜3についてのみ述べることにする。

【0126】ディスク状情報記録媒体を1800 rpmで回転させ、半導体レーザ(波長830 nm)のレーザ光パワーを記録が行なわれないレベル(約1 mW)に保ち、そのレーザ光を記録ヘッド中の開口数(NA)が0.55のレンズで集光し、基板1を通して記録膜3に照射した。記録膜3からの反射光を検出して、基板1のトラッキング溝の中心または隣接するトラッキング溝の中間にレーザ光スポットの中心が常に一致するようにトラッキングを行なうと共に、記録膜3上にレーザ光の焦点が来るように、自動焦点合わせを行ないながら、記録ヘッドを駆動した。

【0127】まず、初期結晶化のため、記録膜5の同一記録トラック上に、パワー15 mWの連続(DC)レーザ光を200回照射した。各回の照射時間(光スポット通過時間)は、約0.1 μsecである。

【0128】続いて、パワー7 mWの連続レーザ光を5回照射した。各回の照射時間(光スポット通過時間)は、同じく約0.1 μsecである。なお、この時のレーザ光パワーは5~9 mWの範囲であればよい。

【0129】前記2種類のレーザ光照射のうち、パワーの低い方(7 mW)の照射は省略してもよいが、照射した方が消去特性が良い。

【0130】このように、パワーの異なるレーザ光を照射すると、初期化を充分に行なうことができる利点がある。

【0131】これらのレーザ光照射は、半導体レーザ・アレイを用いて行なうか、ガスレーザからの光ビームを

26

複数に分割したもの、あるいは高出力ガスレーザや半導体レーザからの光ビームのスポット形状を媒体の半径方向に長い長円形にしたものを用いて行なえば、さらに好ましい。こうすると、初期化が完了するまでの情報記録媒体の回転数を減少することも可能となる。

【0132】複数のレーザ光スポットを用いる場合、それらレーザ光スポットを同一の記録トラック上に配置せず、媒体の半径方向に位置を少しずつずらして配置すれば、1回の照射で広い範囲を初期化することができる、消え残りが少なくなる、などの効果が得られる。

【0133】次に、円形スポットのパワー12 mWの連続レーザ光(記録用の高パワー光)を1回照射する(照射時間:約0.1 μsec)毎に、パワー15 mWのパルス・レーザ光(記録用の高パワー光)を照射し、記録膜5を非晶質化して記録点を形成した。

【0134】その後、その記録点をパワー7 mWの連続レーザ光(初期化用の低パワー光)を照射して結晶化させる(記録点を消去する)ためには、パワー7 mWの連続レーザ光を何回照射する必要があるかを調べた。

【0135】その結果、この第1実施例の情報記録媒体では、パワー12 mWの連続レーザ光の照射回数が1回~100回までは、結晶化に要する前記パワー7 mWの連続レーザ光の照射回数は、照射回数が増加するほど減少した。すなわち、照射回数が増加するほど結晶化しやすいことが分かった。これは、パワー12 mWの連続レーザ光の照射により、記録膜5中に高融点成分であるCr<sub>4</sub>Te<sub>5</sub>の微細な結晶が多数析出し、記録膜5の残部(相変化する部分)の組成が高速結晶化が可能なGeSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>の組成に近づいたためと推察される。

【0136】Cr<sub>4</sub>Te<sub>5</sub>の融点は1252°Cであり、GeSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>の融点は605°Cである。

【0137】また、マークエッジ記録方式での信号を想定して、次のような試験を行なった。

【0138】例えば、長さ16 T(1 Tは45 ns)の範囲で記録トラック上の信号書き始め位置をランダムにずらしながら、長さ2 Tの記録マークと長さ8 Tのスペースの繰り返しに対応する信号Aと、長さ8 Tの記録マークと長さ2 Tのスペースの繰り返しに対応する信号Bとを、交互に繰り返しながら記録膜5に情報を記録する場合、信号Aと信号Bとの切り換え部分では記録マークの形成頻度が急激に変化する。このため、記録膜5が流動すると、流動して来た記録膜材料が止められて堆積したり、後方からの流入なしに記録膜材料が流出して膜厚が薄くなったりして、再生信号の波形に歪みが生ずる。

【0139】記録膜5中の元素が偏析する場合も、同様に、その元素が堆積したり不足したりする。その結果、やはり再生信号の波形に歪みが生ずる。

【0140】このような現象を防止するには、連続レーザ光の照射が有効である。すなわち、記録膜5中に流動や偏析が生じると、それによって生じる膜厚や濃度の勾



配によって逆向きの流動や偏析が生じやすくなり、その結果、それ以上の流動や偏析が抑制される性質がある。従って、情報記録媒体の使用前に、その記録領域より少し広めに高いパワー（15mW）の連続レーザ光を繰り返し照射しておけば、記録領域内での上記のような現象をある程度防止できる。

【0141】そこで、情報記録媒体毎に、信号Aと信号Bとからなる上記情報の多数回書き換えによる再生信号波形の歪みの大きさを指標にして、上記現象の防止に必要な連続レーザ光の照射回数を求めた。

【0142】結晶化速度の増加のためのレーザ光照射の必要回数と、波形歪みの減少のためのレーザ光照射の必要回数とのいずれか大きい方が、その情報記録媒体の初期化に必要なレーザ光照射回数となる。

【0143】この第1実施例の情報記録媒体では、結晶化速度増加のための照射回数の方が波形歪みの減少のためのそれよりも大きく、その回数は100回であった。

【0144】（記録・消去）次に、以上のようにして初期結晶化が完了した記録膜3の記録領域に、前記と同様にしてトラッキングと自動焦点合わせを行ないながら、記録すべき情報に従って記録用レーザ光のパワーを中間パワーレベル（7mW）と高パワーレベル（15mW）との間で変化させて情報の記録を行なった。記録すべき部分を通り過ぎると、レーザ光パワーを再生（読出し）用レーザ光の低パワーレベル（1mW）に下げたようにした。記録用レーザ光により記録領域に形成される非晶質またはそれに近い部分が、記録点となる。

【0145】記録用レーザ光の高レベルと中間レベルとのパワー比は1:0.3~1:0.8の範囲が特に好ましい。この範囲であれば、記録・消去特性が良好であるからである。

【0146】また、この他に、短時間ずつ他のパワーレベルにしてもよい。

【0147】このような記録方法では、既に情報が記録されている部分に対して直接、新たな情報を記録すれば、新たな情報に書き換えられる。すなわち、単一の円形光スポットによるオーバーライトが可能である。

【0148】しかし、書き換え時の最初の1回転または複数回転で、前記のパワー変調した記録用レーザ光の中間パワーレベル（7mW）に近いパワー（例えば8m

\*W）の連続光を照射して、記録されている情報をいったん消去し、その後、次の1回転で再生（読出し）用レーザ光の低パワーレベル（1mW）と記録用レーザ光の高パワーレベル（15mW）の間で、または、記録用レーザ光の中間パワーレベル（7mW）と高パワーレベル（15mW）の間で、記録すべき情報に従ってパワー変調したレーザ光を照射して記録するようにしてもよい。このように、情報を消去してから記録するようにすれば、前に書かれていた情報の消え残りが少なく、高い搬送波対雑音比（C/N）が得られる。

【0149】このようにして消去後に再書き込みする場合は、最初に照射する連続レーザ光のパワーレベルは、前記記録用レーザ光の高レベル（15mW）を1としたとき、0.4~1.1の範囲に設定するのが好ましい。この範囲であれば、良好な書き換えが行なえるからである。

【0150】この実施例1の情報記録媒体では、レーザ光のパワーを最適値より15%高くした厳しい条件で、記録・消去を10<sup>5</sup>回以上繰り返すことが可能であった。また、2MHzの信号を記録した時の再生信号のC/Nは約50dBであり、極めて良好であった。

【0151】この実施例の記録膜3で、書き換え可能回数を10<sup>5</sup>回以上にすることができるのは、記録膜3中に析出した高融点成分により、記録膜3の残成分（相変化部分）の流動あるいは偏析が防止されるためと解される。

【0152】なお、記録膜3の上に形成されたZnS-SiO<sub>2</sub>の中間層4とAl-Tiの反射層5とを省略した場合、前記よりも1桁少ない回数の記録・消去で多少の雑音増加が起こった。このため、中間層4と反射層5も、書き換え可能回数の増加にかなり大きい影響を与えていることが確認された。

【0153】（Ge組成比aとの関係：GeSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>付近）図2の三角相図において、Ge<sub>65</sub>Te<sub>25</sub>Cr<sub>10</sub>とSb<sub>30</sub>Te<sub>60</sub>Cr<sub>10</sub>とを結ぶ、Cr含有量を一定（10原子%）とした直線①上で組成を変化させ、一定速度で昇温した場合の未記録部分の結晶化温度と、初期化に必要なレーザ光の照射回数を測定した。その結果、次のようなデータが得られた。

\*40. 【0154】

組成	結晶化温度	レーザ光照射回数
Sb <sub>30</sub> Te <sub>60</sub> Cr <sub>10</sub>	120°C	200回以下
Ge <sub>2</sub> Sb <sub>29</sub> Te <sub>59</sub> Cr <sub>10</sub>	130°C	200回以下
Ge <sub>4</sub> Sb <sub>28</sub> Te <sub>58</sub> Cr <sub>10</sub>	150°C	200回以下
Ge <sub>10</sub> Sb <sub>25</sub> Te <sub>55</sub> Cr <sub>10</sub>	160°C	200回以下
Ge <sub>15</sub> Sb <sub>23</sub> Te <sub>52</sub> Cr <sub>10</sub>	170°C	500回
Ge <sub>17</sub> Sb <sub>22</sub> Te <sub>51</sub> Cr <sub>10</sub>	170°C	2000回
Ge <sub>25</sub> Sb <sub>18</sub> Te <sub>47</sub> Cr <sub>10</sub>	180°C	5000回

この結果より、Geの組成比aは0.02≤a≤0.19の範囲において、適当な結晶化温度が得られ、且つ初

期化に必要なレーザ光の照射回数を低減できることが分かった。



29

【0155】(Sb組成比bとの関係: GeSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>付近) 図2の三角相図において、Sb<sub>45</sub>Te<sub>45</sub>Cr<sub>10</sub>とGe<sub>18</sub>Te<sub>72</sub>Cr<sub>10</sub>とを結ぶ、Cr含有量を一定(10原子%)とした直線②上で組成を変化させ、一定速度で\*

組成	結晶化温度	レーザ光照射回数
Ge <sub>17</sub> Sb <sub>2</sub> Te <sub>71</sub> Cr <sub>10</sub>	210°C	5000回
Ge <sub>17</sub> Sb <sub>4</sub> Te <sub>69</sub> Cr <sub>10</sub>	200°C	1000回
Ge <sub>14</sub> Sb <sub>10</sub> Te <sub>66</sub> Cr <sub>10</sub>	180°C	500回
Ge <sub>10</sub> Sb <sub>20</sub> Te <sub>60</sub> Cr <sub>10</sub>	170°C	200回以下
Ge <sub>7</sub> Sb <sub>26</sub> Te <sub>57</sub> Cr <sub>10</sub>	160°C	200回以下
Ge <sub>5</sub> Sb <sub>33</sub> Te <sub>52</sub> Cr <sub>10</sub>	150°C	200回以下
Ge <sub>3</sub> Sb <sub>36</sub> Te <sub>51</sub> Cr <sub>10</sub>	140°C	200回以下
Ge <sub>2</sub> Sb <sub>40</sub> Te <sub>48</sub> Cr <sub>10</sub>	120°C	200回以下

この結果より、Sbの組成比bは0.04 ≤ b ≤ 0.4の範囲において、適当な結晶化温度が得られ、且つ初期化に必要なレーザ光の照射回数を低減できることが分かった。

【0157】(Te組成比cとの関係: GeSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>付近) 図2の三角相図において、Sb<sub>15</sub>Te<sub>75</sub>Cr<sub>10</sub>とGe<sub>30</sub>Sb<sub>60</sub>Cr<sub>10</sub>とを結ぶCr含有量を一定(10

組成	レーザ光照射時間	再生信号のC/N
Ge <sub>14</sub> Sb <sub>36</sub> Te <sub>40</sub> Cr <sub>10</sub>	0.5 μsec	44 dB
Ge <sub>12</sub> Sb <sub>33</sub> Te <sub>45</sub> Cr <sub>10</sub>	0.2 μsec	48 dB
Ge <sub>11</sub> Sb <sub>31</sub> Te <sub>48</sub> Cr <sub>10</sub>	0.1 μsec	50 dB
Ge <sub>8</sub> Sb <sub>27</sub> Te <sub>55</sub> Cr <sub>10</sub>	0.1 μsec	50 dB
Ge <sub>5</sub> Sb <sub>22</sub> Te <sub>63</sub> Cr <sub>10</sub>	0.5 μsec	50 dB
Ge <sub>3</sub> Sb <sub>19.5</sub> Te <sub>67.5</sub> Cr <sub>10</sub>	1.0 μsec	50 dB
Sb <sub>15</sub> Te <sub>75</sub> Cr <sub>10</sub>	3.0 μsec	50 dB

この結果より、Teの組成比cは0.5 ≤ c ≤ 0.75の範囲において、消去に必要なレーザ光の照射時間を少なくでき、且つ10<sup>5</sup>回書き換えた後の再生信号の搬送波対雑音比(C/N)を改善できることが分かった。

【0159】(Cr組成比dとの関係: GeSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>付近) Cr<sub>4</sub>Te<sub>5</sub>の残部であるGe、Sb、Teの組成比を表わすa、b、cの比をa:b:c=1:4:7に保ちながらCr<sub>4</sub>Te<sub>5</sub>の組成比(含有量)dを変化させ、レーザ光のパワーを最適値より15%高くした厳しい条件で10<sup>5</sup>回書き換えた後の再生信号のC/Nを測定した。その結果、Crの組成比dに関して次のようなデータが得られた。

【0160】

再生信号C/N
d=0 42 dB
d=0.03 48 dB
d=0.1 50 dB
d=0.2 50 dB
d=0.34 48 dB

また、Crの組成比(含有量)dを変化させると、レーザ光のパワーを最適値より15%高くした厳しい条件で、初期化回数を200回として、情報を1回記録した

30

\*昇温した場合の未記録部分の結晶化温度と、初期化に必要なレーザ光の照射回数を測定した。その結果、次のようなデータが得られた。

【0156】

結晶化温度	レーザ光照射回数
210°C	5000回
200°C	1000回
180°C	500回
170°C	200回以下
160°C	200回以下
150°C	200回以下
140°C	200回以下
120°C	200回以下

※%)とした直線③上で組成を変化させ、記録されている情報の消去に必要なレーザ光の照射時間と、レーザ光パワーを最適値より15%高くした厳しい条件で10<sup>5</sup>回書き換えた後の再生信号の搬送波対雑音比(C/N)の変化を測定した。その結果、次のようなデータが得られた。

※20 【0158】

レーザ光照射時間	再生信号のC/N
0.5 μsec	44 dB
0.2 μsec	48 dB
0.1 μsec	50 dB
0.1 μsec	50 dB
0.5 μsec	50 dB
1.0 μsec	50 dB
3.0 μsec	50 dB

後、その上に他の情報を1回オーバーライトした時の再生信号の「消去比」は、次のように変化した。

【0161】

再生信号の消去比
d=0.1 28 dB
d=0.2 25 dB
d=0.3 25 dB
d=0.4 20 dB

ここで「消去比」とは、すでに記録された情報の上に周波数の異なる別の情報を重ね書きしたときの、重ね書き前後の再生信号のC/Nの比をdBで表わしたものである。この結果より、Crの組成比dが増加するにつれて、消去比が低下することが分かった。

【0162】よって、Crの組成比dは、0.03 ≤ d ≤ 0.3の範囲において、消去に必要なレーザ光の照射時間を少なくでき、且つレーザ光パワーを最適値より15%高くした厳しい条件で10<sup>5</sup>回書き換えた後の再生信号の搬送波対雑音比(C/N)が良好になることが分かった。

【0163】以上より、この実施例1のCr<sub>9</sub>Ge<sub>7</sub>Sb<sub>27</sub>Te<sub>57</sub>、すなわち(GeSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>)<sub>8</sub>(Cr<sub>4</sub>Te<sub>5</sub>)<sub>2</sub>の記録膜3は、レーザ光のパワーを最適値より1

31

5%高くした厳しい条件で $10^5$ 回書き換えた後の再生信号のC/Nおよび消去比は、それぞれ50dB以上および25dB以上であり、 $2 \times 10^5$ 回以上の書き換えが可能で、極めて優れた記録・再生特性を持つことが分かった。

【0164】(添加元素Xの他の例1)以上の説明では、添加元素XとしてCrを用いたものについて述べているが、Crの一部または全部に代えて、Ag, Cu, Ba, Co, La, Ni, Pt, Si, Au, Cd, L\*

10<sup>5</sup>回書換後の再生信号C/N

q = 0	42 dB
q = 0.03	47 dB
q = 0.1	49 dB
q = 0.2	50 dB
q = 0.3	48 dB

この結果より、Cuを添加した場合も、Crと同様な結果が得られることが確認された。

【0167】(添加元素Xの他の例2)Crに加えて、Tl(タリウム)を添加するのが好ましい。Tlは消去を高速化してC/Nを大きくする効果を持つため、Crのみを添加した場合よりもC/Nがさらに大きくなり、また書換可能回数も増加する利点がある。

【0168】ただし、CrとTlの添加量の和を3原子%以上、30原子%以下とする方が、消え残りが大きくならず好ましい。

【0169】例えば、Ge<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>Cr<sub>8.5</sub>Tl<sub>0.5</sub>記録膜では、50dBのC/N、 $2 \times 10^5$ 回の書換可能回数を得られた。

【0170】Tlの一部または全部に代えて、ハロゲン元素の少なくとも一つを添加しても、よく似た特性が得られる。

【0171】Tlに代えてN(窒素)を添加した場合、書き換え可能回数がさらに向上する。ただし、多すぎると再生信号レベルが低下するので、添加量は1原子%以上、10原子%以下とするのが好ましい。

【0172】(添加元素Xの他の例3)Tl(タリウム)に代えてSeを添加してもよい。他の元素の相対的比率を一定に保ちながら、Seを1原子%以上、20原子%以下だけ添加すると、耐酸化性向上または反射率最適化という効果が得られる。

【0173】(相変化成分の他の例)この実施例1の相変化成分であるGeSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>の一部をGeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>およびGe<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>の少なくとも一つで置き換えた場合、Geの含有量が増加するにつれて、初期化に必要なレーザ光照射回数は増加する傾向にあるが、その他の特性についてはこれに近いものが得られる。

【0174】(高融点成分の他の例)析出する高融点成分は、化合物でもよいし、元素単体や合金でもよい。よって、この実施例1の高融点成分であるCr<sub>4</sub>Te<sub>5</sub>の一部を、例えばLaTe<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, La<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>, L

32

\*i, Mo, Mn, Al, Fe, Pb, Na, Cs, Ga, Pd, Bi, Sn, Ti, V, InおよびSr、ならびにランタノイド元素のうちの少なくとも一つを添加しても、上記の場合とほぼ同様の特性が得られる。

【0165】例えば、Crの全部に代えてCuを添加した場合(Cuの組成比:q)、下記のようなデータが得られた。

【0166】

aTe, La<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>, La<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>, LaTe<sub>3</sub>, La<sub>3</sub>Te, La<sub>2</sub>Sb, La<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>, LaSb, LaSb<sub>2</sub>, La<sub>3</sub>Ge, La<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>, La<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>, La<sub>5</sub>Ge<sub>4</sub>, LaGe, La<sub>3</sub>Ge<sub>5</sub>, Ag<sub>2</sub>Te, Cr<sub>5</sub>Te<sub>8</sub>, Cr<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, CrSb, Cr<sub>3</sub>Ge, Cr<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>, Cr<sub>11</sub>Ge<sub>8</sub>, CrGe, Cr<sub>11</sub>Ge<sub>19</sub>, PtTe<sub>2</sub>, Pt<sub>4</sub>Te<sub>5</sub>, Pt<sub>5</sub>Te<sub>4</sub>, Pt<sub>4</sub>Sb, Pt<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>, PtSb, Pt<sub>3</sub>Ge, Pt<sub>2</sub>Ge, Pt<sub>3</sub>Ge<sub>2</sub>, PtGe, Pt<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>, PtGe<sub>3</sub>, NiTe, NiTe<sub>0.85</sub>, NiSb, Ni<sub>3</sub>Ge, Ni<sub>5</sub>Ge<sub>2</sub>, Ni<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>, NiGe, CoTe<sub>2</sub>, CoSb<sub>2</sub>, CoSb<sub>3</sub>, Co<sub>5</sub>Ge<sub>2</sub>, Co<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>, CoGe, Co<sub>5</sub>Ge<sub>7</sub>, CoGe<sub>2</sub>, Si<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, SiSb, SiGe, CeTe, Ce<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>, Ce<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Ce<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>, CeTe<sub>2</sub>, CeTe<sub>3</sub>, Ce<sub>2</sub>Sb, Ce<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub>, Ce<sub>4</sub>Sb<sub>5</sub>, CeSb, CeSb<sub>2</sub>, Ce<sub>3</sub>Ge, Ce<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>, Ce<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>, Ce<sub>5</sub>Ge<sub>4</sub>, CeGe, Ce<sub>3</sub>Ge<sub>5</sub>, Ce<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Ce<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>, Ce<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>, CeSi, Ce<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>, CeSi<sub>2</sub>, Cr<sub>3</sub>Si, Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, CrSi, CrSi<sub>3</sub>, CrSi<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>Si, CoSi, CoSi<sub>2</sub>, NiSi<sub>2</sub>, NiSi, Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>, Ni<sub>2</sub>Si, Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>, Ni<sub>3</sub>Si, Pt<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>, Pt<sub>2</sub>Si, PtSi, LaSi<sub>2</sub>, Ag<sub>3</sub>In, Ag<sub>2</sub>In, Bi<sub>2</sub>Ce, BiCe, Bi<sub>3</sub>Ce<sub>4</sub>, Bi<sub>3</sub>Ce<sub>5</sub>, BiCe<sub>2</sub>, Cd<sub>11</sub>Ce, Cd<sub>6</sub>Ce, Cd<sub>58</sub>Ce<sub>13</sub>, Cd<sub>3</sub>Ce, Cd<sub>2</sub>Ce, CdCe, Ce<sub>3</sub>In, Ce<sub>2</sub>In, Ce<sub>1+x</sub>In, Ce<sub>3</sub>In<sub>5</sub>, CeIn<sub>2</sub>, CeIn<sub>3</sub>, Ce<sub>2</sub>Pb, CePb, CePb<sub>3</sub>, Ce<sub>3</sub>Sn, Ce<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub>, Ce<sub>5</sub>Sn<sub>4</sub>, Ce<sub>11</sub>Sn<sub>10</sub>, Ce<sub>3</sub>Sn<sub>5</sub>, Ce<sub>3</sub>Sn<sub>7</sub>, Ce<sub>2</sub>Sn<sub>5</sub>, CeSn<sub>3</sub>, CeZn, CeZn<sub>2</sub>, CeZn<sub>3</sub>, Ce<sub>3</sub>Zn<sub>11</sub>, Ce<sub>13</sub>Zn<sub>58</sub>, CeZn<sub>5</sub>, Ce<sub>3</sub>Zn<sub>22</sub>, Ce<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>, CeZn<sub>11</sub>, Cd<sub>21</sub>Co<sub>5</sub>, CoGa, CoGa<sub>3</sub>, CoSn, Cr<sub>3</sub>Ga, CrGa, Cr<sub>5</sub>Ga<sub>6</sub>, CrGa<sub>4</sub>, Cu<sub>9</sub>Ga<sub>4</sub>, Cu<sub>3</sub>Sn, Cu<sub>3</sub>Zn, Bi<sub>2</sub>La, BiLa, Bi<sub>3</sub>La<sub>4</sub>, Bi<sub>3</sub>La<sub>5</sub>, BiLa<sub>2</sub>, Cd<sub>11</sub>La, Cd

33

17 La<sub>2</sub>, Cd<sub>9</sub>La<sub>2</sub>, Cd<sub>2</sub>La, CdLa, Ga<sub>6</sub>La, Ga<sub>2</sub>La, GaLa, Ga<sub>3</sub>La<sub>5</sub>, GaLa<sub>3</sub>, In<sub>3</sub>La, In<sub>2</sub>La, In<sub>5</sub>La<sub>3</sub>, In<sub>x</sub>La, InLa, InLa<sub>2</sub>, InLa<sub>3</sub>, La<sub>5</sub>Pb<sub>3</sub>, La<sub>4</sub>Pb<sub>3</sub>, La<sub>11</sub>Pb<sub>10</sub>, La<sub>3</sub>Pb<sub>4</sub>, La<sub>5</sub>Pb<sub>4</sub>, LaPb<sub>2</sub>, LaPb<sub>3</sub>, LaZn, LaZn<sub>2</sub>, LaZn<sub>4</sub>, LaZn<sub>5</sub>, La<sub>3</sub>Zn<sub>22</sub>, La<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>, LaZn<sub>11</sub>, LaZn<sub>13</sub>, NiBi, Ga<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>, GaNi, Ga<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>, Ga<sub>3</sub>Ni<sub>5</sub>, GaNi<sub>3</sub>, Ni<sub>3</sub>Sn, Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>, Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>, NiZn, Ni<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub>, PtBi, PtBi<sub>2</sub>, PtBi<sub>3</sub>, PtCd<sub>2</sub>, Pt<sub>2</sub>Cd<sub>9</sub>, Ga<sub>7</sub>Pt<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>Pt, Ga<sub>3</sub>Pt<sub>2</sub>, GaPt, Ga<sub>3</sub>Pt<sub>5</sub>, GaPt<sub>2</sub>, GaPt<sub>3</sub>, In<sub>7</sub>Pt<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>Pt, In<sub>3</sub>Pt<sub>2</sub>, InPt, In<sub>5</sub>Pt<sub>6</sub>, In<sub>2</sub>Pt<sub>3</sub>, InPt<sub>2</sub>, InPt<sub>3</sub>, Pt<sub>3</sub>Pb, PtPb, Pt<sub>2</sub>Pb<sub>3</sub>, Pt<sub>3</sub>Sn, PtSn, Pt<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub>, PtSn<sub>2</sub>, PtSn<sub>4</sub>, Pt<sub>3</sub>Zn, PtZn<sub>2</sub>, AlS, Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, BaS, BaC<sub>2</sub>, CdS, Co<sub>4</sub>S<sub>3</sub>, Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, CoS, CoO, Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CrO, CrS, CrN, Cr<sub>2</sub>N, Cr<sub>23</sub>C<sub>63</sub>, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>S, Cu<sub>9</sub>S<sub>5</sub>, CuO, Cu<sub>2</sub>O, In<sub>4</sub>S<sub>5</sub>, In<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mo<sub>2</sub>C, MoC, Mn<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, Mn<sub>4</sub>C, Mn<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, NiO, SiS<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>Te, CuTe, Cu<sub>3</sub>Sb, Mn<sub>2</sub>Sb, MnTe, MnTe<sub>2</sub>, Mn<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>.<sub>25</sub>Ge, Mn<sub>5</sub>Ge, Mn<sub>3</sub>Ge<sub>2</sub>, Ge<sub>3</sub>W, Te<sub>2</sub>W, AlSb, Al<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>Ge, FeGe<sub>2</sub>, FeSb<sub>2</sub>, Mo<sub>3</sub>Sb<sub>7</sub>, Mo<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>, MoTe<sub>2</sub>, PbTe, GePd<sub>2</sub>, Ge<sub>2</sub>Pd<sub>5</sub>, Ge<sub>9</sub>Pd<sub>25</sub>, GePd<sub>5</sub>, Pd<sub>3</sub>Sb, Pd<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub>, PdSb, SnTe, Ti<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>, Ge<sub>31</sub>V<sub>17</sub>, Ge<sub>8</sub>V<sub>11</sub>, Ge<sub>3</sub>V<sub>5</sub>, GeV<sub>3</sub>, V<sub>5</sub>Te<sub>4</sub>, V<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>, ZnTe, Ag<sub>2</sub>Se, Cu<sub>2</sub>Se, Al<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, InAs, CoSe, Mn<sub>3</sub>In, Ni<sub>3</sub>In, NiIn, Ni<sub>2</sub>In<sub>3</sub>, Ni<sub>3</sub>In<sub>7</sub>, PbSe,あるいは、上記高融点成分の構成元素の酸化物のうち高融点のもの、などの元素Xを含む高融点化合物、またはそれに近い組成のもの、あるいはこれらの混合組成や混合組成に近い3元以上の化合物のうちの少なくとも一つで置き換えても、同様な結果が得られる。

【0175】これらのうちで、Cr<sub>4</sub>Te<sub>5</sub>, CrSb, LaSb, CoSb, Cr<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>, LaTe<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Cr<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>, CoTe, Co<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>Te, CuTe, Cu<sub>3</sub>Sb, MnTe, MnTe<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>S \*

10<sup>5</sup>回書き換え後の消去比

x = 30原子%	30dB
x = 40原子%	30dB
x' = 35%	2%
v' = 50%	6%

この結果より、遷移金属元素の含有量v'が増加する

34

\*bのうちの少なくとも一つが特に好ましい。初期結晶化において、より少ない回数のレーザ光照射で記録・消去特性が安定するためである。ただし、元素単体や合金は化合物になりやすく、また、高融点成分と相変成成分の複素屈折率の差を小さくするのが難しい。したがって化合物が一番好ましく、次いで合金、単体が好ましい。

【0176】（高融点成分の含有物の量）高融点成分の析出物に含まれる酸化物、硫化物、窒化物、炭化物の含有量は、高融点成分の40原子%未満とするのが好ましく、10原子%未満とするのが特に好ましい。これらの含有量が40原子%を越えると、相変成成分との複素屈折率の差を小さくできなかつたり、相変成成分中に酸素等が拡散して記録・読み出し特性を劣化させたりする問題を生じやすいからである。10原子%未満であれば、このような問題が極めて生じにくい。

【0177】高融点成分の例として述べた前記の多数の化合物では、遷移金属元素の含有量v'が異なると、記録膜3の界面反射率は次のように変化した。

【0178】

界面反射率

v' = 25%	1%
v' = 35%	2%
v' = 50%	6%

この結果より、遷移金属元素の含有量v'が増加すると、界面反射率が増加することが分かる。このため、記録膜3の界面反射率を大きくするには、遷移金属元素の含有量v'を多くするのが好ましい。

【0179】（記録膜中の高融点化合物の含有量）記録膜3中に含まれる高融点化合物の含有量xを、その高融点化合物の構成元素の原子数の和の高融点成分の全構成元素の原子数の和に対する割合（原子%）で表わし、その含有量xを変化させた場合、書き換え可能回数は次のように変化した。

【0180】

書き換え可能回数

x = 5原子%	4 × 10 <sup>4</sup> 回
x = 10原子%	1 × 10 <sup>5</sup> 回
x = 20原子%	1.5 × 10 <sup>5</sup> 回
x = 30原子%	2 × 10 <sup>5</sup> 回

40 また、レーザ光パワーを15%高くした厳しい条件で10<sup>5</sup>回書き換えた後の消去比は、次のように変化した。

【0181】

50 と、界面反射率が増加することが分かる。このため、記

35

録膜3の界面反射率を大きくするには、遷移金属元素の含有量 $v'$ を多くするのが好ましい。

【0182】（記録膜中の高融点化合物の含有量）記録膜3に含まれる高融点化合物の含有量 $x$ を、その高融点化合物の構成元素の原子数の和の高融点成分の全構成元素の原子数の和に対する割合（原子％）で表わし、その含有量 $x$ を変化させた場合、書き換え可能回数は次のように変化した。

【0183】

$x = 30$  原子％  
 $x = 40$  原子％  
 $x = 50$  原子％  
 $x = 60$  原子％

この結果より、高融点成分に含まれる高融点化合物の含有量 $x$ が増加すると、書き換え可能回数は増加するが、増加し過ぎると、 $10^5$ 回書き換え後の消去比が低下することが分かる。よって、高融点化合物の含有量 $x$ は、 $10$ 原子％ $\leq x \leq 50$ 原子％の範囲が好ましいことが分かった。

【0185】（記録膜中の低融点成分と高融点成分の含有量比1）記録膜3の平均組成を、元素単体または化合※

組 成	
(GeSb <sub>4</sub> Te <sub>7</sub> ) 90 (Cr <sub>4</sub> Te <sub>5</sub> ) 10	
(GeSb <sub>4</sub> Te <sub>7</sub> ) 80 (Cr <sub>4</sub> Te <sub>5</sub> ) 20	
(GeSb <sub>4</sub> Te <sub>7</sub> ) 70 (Cr <sub>4</sub> Te <sub>5</sub> ) 30	
(GeSb <sub>4</sub> Te <sub>7</sub> ) 60 (Cr <sub>4</sub> Te <sub>5</sub> ) 40	
(GeSb <sub>4</sub> Te <sub>7</sub> ) 50 (Cr <sub>4</sub> Te <sub>5</sub> ) 50	

この結果より、前記 $j$ 、 $k$ は $0.2 \leq [k / (j + k)] \leq 0.4$ の関係式を満たすのが好ましく、 $0.2 \leq [k / (j + k)] \leq 0.3$ の関係式を満たすのがより好ましいことが分かった。

【0187】この場合、記録膜3は、前記 $j$ 、 $k$ は、前記関係式を満たす組成を基準組成とし、Ge、Sb、TeおよびCr各元素の含有量は、前記基準組成に対して $\pm 10$ 原子％の範囲内にあるのが好ましく、 $\pm 5$ 原子％の範囲内にあるのがより好ましいことも分かった。

【0188】（記録膜中の低融点成分と高融点成分の含★

組 成	
(GeSb <sub>2</sub> Te <sub>4</sub> ) 96 (Cr <sub>4</sub> Te <sub>5</sub> ) 4	
(GeSb <sub>2</sub> Te <sub>4</sub> ) 88 (Cr <sub>4</sub> Te <sub>5</sub> ) 12	
(GeSb <sub>2</sub> Te <sub>4</sub> ) 78 (Cr <sub>4</sub> Te <sub>5</sub> ) 22	
(GeSb <sub>2</sub> Te <sub>4</sub> ) 65 (Cr <sub>4</sub> Te <sub>5</sub> ) 35	

この結果より、低融点成分LがGeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>、高融点成分HがCr<sub>4</sub>Te<sub>5</sub>である場合には、前記 $j$ 、 $k$ は $0.12 \leq [k / (j + k)] \leq 0.22$ の関係式を満たすのが好ましいことが分かった。

【0190】この場合、記録膜3は、前記 $j$ 、 $k$ が前記

\*

$x = 5$  原子％  
 $x = 10$  原子％  
 $x = 20$  原子％  
 $x = 30$  原子％

また、レーザ光パワーを15%高くした厳しい条件で $10^5$ 回書き換え後の消去比は、次のように変化した。

【0184】

\*

$10^5$ 回書き換え後の消去比

30 dB  
 30 dB  
 25 dB  
 23 dB

※物組成の低融点成分L (GeSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>) と元素単体または化合物組成の高融点成分H (Cr<sub>4</sub>Te<sub>5</sub>) により $L_j H_k$ の式で表わし、高融点成分HであるCr<sub>4</sub>Te<sub>5</sub>の含有量 $k$ を変化させた場合、レーザパワーを15%高くした厳しい条件で $10^5$ 回書き換え後のジッターは、次のように変化した。

【0186】

$10^5$ 回書き換え後の

ジッター

4 ns  
 2 ns  
 2 ns  
 3 ns  
 5 ns

30 ★有量比2）記録膜3の平均組成を、元素単体または化合物組成の低融点成分L (GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>) と元素単体または化合物組成の高融点成分H (Cr<sub>4</sub>Te<sub>5</sub>) により $L_j H_k$ の式で表わし、高融点成分HであるCr<sub>4</sub>Te<sub>5</sub>の含有量 $k$ を変化させた場合、レーザパワーを15%高くした厳しい条件で $10^5$ 回書き換え後の再生信号波形のジッター（ゆらぎ）は、それぞれ次のように変化した。

【0189】

$10^5$ 回書き換え後の

ジッター

4 ns  
 2 ns  
 2 ns  
 3 ns

関係式を満たす組成を基準組成とし、Ge、Sb、TeおよびCr各元素の含有量は、前記基準組成に対して $\pm 10$ 原子％の範囲内にあるのが好ましく、 $\pm 5$ 原子％の範囲内にあるのがより好ましいことも分かった。

【0191】（記録膜中の低融点成分と高融点成分の含

37

有量比3)記録膜3の低融点成分LがGe<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>、高融点成分HがCr<sub>4</sub>Te<sub>5</sub>である場合において、高融点成分HであるCr<sub>4</sub>Te<sub>5</sub>の含有量kを変化させて、次のような試験を行なった。

【0192】レーザ光照射による初期化後に記録・消去を行なったときに、25dB以上の消去比が得られるよ\*

## 組 成

(Ge <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> Te <sub>5</sub> ) <sub>100</sub> (Cr <sub>4</sub> Te <sub>5</sub> ) <sub>0</sub>
(Ge <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> Te <sub>5</sub> ) <sub>99</sub> (Cr <sub>4</sub> Te <sub>5</sub> ) <sub>1</sub>
(Ge <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> Te <sub>5</sub> ) <sub>95</sub> (Cr <sub>4</sub> Te <sub>5</sub> ) <sub>5</sub>
(Ge <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> Te <sub>5</sub> ) <sub>90</sub> (Cr <sub>4</sub> Te <sub>5</sub> ) <sub>10</sub>
(Ge <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> Te <sub>5</sub> ) <sub>85</sub> (Cr <sub>4</sub> Te <sub>5</sub> ) <sub>15</sub>
(Ge <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> Te <sub>5</sub> ) <sub>75</sub> (Cr <sub>4</sub> Te <sub>5</sub> ) <sub>25</sub>

この結果より、低融点成分LがGe<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>、高融点成分HがCr<sub>4</sub>Te<sub>5</sub>である場合には、前記j、kは、 $0.05 \leq [k/(j+k)] \leq 0.15$ の関係式を満たすのが好ましいことが分かった。

【0194】またこの場合、記録膜3は、 $0.05 \leq [k/(j+k)] \leq 0.15$ の関係式を満たす組成を基準組成とし、Crの含有量は、前記基準組成に対して±3原子%の範囲内にあり、Ge、SbおよびTeの含有量は、前記基準組成に対して±10原子%の範囲内にあるのが好ましく、±5原子%の範囲内にあるのがより好ましいことも分かった。

【0195】以上の記録膜中の低融点成分Lと高融点成分Hの含有比1～3より、前記低融点成分中のGeの含有量g(原子%)と、前記kおよびjは

$$[k/(j+k)] = [2/g] + 0.01$$

の関係式を満たすのが好ましいことが分かった。

【0196】前記関係式で表される基準組成に対して、各元素の含有量は±10原子%の範囲内にあれば、記録・消去特性の低下を防ぐことができ、±5原子%の範囲内であればより低下を防ぐことができた。

【0197】なお、低融点成分Lは、 $L = (L_1)_p (L \times$

10<sup>5</sup>回書き換え後の再生信号のC/N

Δk, Δn=10%	49dB
Δk, Δn=20%	48dB
Δk, Δn=30%	47dB
Δk, Δn=40%	46dB
Δk, Δn=50%	43dB

この結果より、高融点成分の複素屈折率の実数部と虚数部(消費係数)の差Δn、Δkはいずれも小さい方が好ましいことが分かった。

【0201】(高融点成分の析出物の構成・寸法)図1は、図3のZ部の詳細を示す部分拡大断面図である。前述したCr<sub>4</sub>Te<sub>5</sub>などの高融点成分は、図1(a)

(b)(c)に示すような形態で記録膜3の内部に析出する。

【0202】図1(a)では、多数の「粒状」の高融点

38

\*うな、初期化用レーザ光の照射回数を求めた。また、レーザ光パワーを15%高くした厳しい条件で、10<sup>5</sup>回書き換え後のジッターを調べた。その結果、次のようなデータが得られた。

【0193】

10<sup>5</sup>回書き換え後の

## ジッター

7ns
4ns
2ns
2ns
2ns
3ns

※2) a (L<sub>3</sub>) r...に表せるように、複数の成分から成っていてもよい。例えば、Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>は、 $L = (GeTe)_2 (Sb_2Te_3)_1$ に表すように(GeTe)と(Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)の成分から成っていると考えられる。

【0198】同様に高融点成分Hも、 $H = (H_1)_s (H_2)_t (H_3)_u \dots$ と複数の成分から成っていてもよい。例えば、Cr<sub>4</sub>Te<sub>5</sub>は、 $H = (Cr)_1 (Cr_3Te_4)_5$ と表すよう、(Cr)と(Cr<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>)の成分からなっていると考えられる。

【0199】(高融点成分の複素屈折率)記録膜3の高融点成分の複素屈折率の実数部n<sub>1</sub>と虚数部(消費係数)k<sub>1</sub>は、記録膜3の相変換成分(残成分)の結晶化状態のそれらの値n<sub>2</sub>、k<sub>2</sub>との差

$$\Delta n = (|n_1 - n_2| / n_1) \times 100,$$

$$\Delta k = (|k_1 - k_2| / k_1) \times 100$$

が異なる場合、レーザ光のパワーを最適値より15%高くした厳しい条件で10<sup>5</sup>回書き換え後、再生信号のC/Nは次のように変化した。このC/Nの変化は、主としてNレベルの変化によるものである。

【0200】

10<sup>5</sup>回書き換え後の再生信号のC/N

49dB
48dB
47dB
46dB
43dB

成分3bの析出物が独立した状態で記録膜3内に分布している。記録膜3の高融点成分3b以外の部分、すなわち残成分が相変換成分3aである。高融点成分3bの膜面方向の長さ(膜面に垂直な方向の長さ)とは、ほぼ同じであるか、異なってもそれら長さの差は小さい。ここでは、高融点成分3bの析出物のあるものは、記録膜3のいずれか一方の界面に接し、他のあるものはいずれの界面にも接していない。

【0203】図3の媒体では、高融点成分3bはCr<sub>4</sub>

Te<sub>5</sub>、相変成分3aはGeSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>より成っている。

【0204】図1(b)では、多数の高融点成分3bの析出物が独立した状態で記録膜3内に分布している点は、図1(a)の場合と同じである。しかし、高融点成分3bが「柱状」に析出している点が異なっている。すなわち、高融点成分3bの膜面方向の長さよりも、膜面に垂直な方向の長さの方が大きく、膜面に垂直な断面では柱状になっている。高融点成分3bの析出物のあるものは、記録膜3の一方の界面に接しており、他のあるものは、記録膜3の他方の界面に接している。ここでは、両方の界面に接しているものは存在していない。

【0205】図1(c)では、多数の高融点成分3bの析出物が互いに連結され、一体的になった状態で記録膜3内に分布している。すなわち、高融点成分3bが「多孔質状」に析出し、その高融点成分3bの多数の小孔の中に相変成分3aが埋め込まれた状態になっている。多孔質状の高融点成分3bは、記録膜3の両方の界面に接している。相変成分3aは、互いに独立した状態で記録膜3中に分布している。この状態は、図1(a)の場合において、相変成分3aと高融点成分3bとを置き換えたものに相当する。

【0206】記録膜3の成膜条件や初期結晶化条件に応じて図1の(a)～(c)の状態のいずれかが出現するが、いずれの状態であっても、高融点成分3bにより、記録膜3を加熱・溶融させた場合の相変成分3aの流動および偏析が防止され、その結果、書き換え可能回数が向上する。

【0207】この発明においては、高融点成分3bの析出物の「最大外形寸法y」、「高さhおよびh'」、「中心間距離i」、「最大孔寸法p'」および「最大壁厚w」をそれぞれ次のように定義するものとする。

【0208】図1の(a)および(b)のように、高融点成分3bの析出物が独立して分布する場合、図5

(b)のように、記録膜3のいずれか一方の界面から記録膜3の膜厚Tの(1/3)の距離だけ離れた位置で記録膜3の膜面に平行な断面(以下、第1基準断面という)を考え、その第1基準断面における各高融点成分3bの析出物の長さを測定する。そして、任意の方向で測定した長さの最大値を「最大外形寸法y」とする。

【0209】「最大外形寸法y」は、具体的には、図5(a)のように、第1基準断面における各高融点成分3bの析出物の形状が円形または円形に近い場合は、析出物の直径を意味し、楕円形または楕円形に近い場合は、析出物の長径を意味し、多角形の場合は、析出物の最長の対角線の長さを意味する。

【0210】「高さh」は、記録膜3の膜面に垂直な断面(以下、第2基準断面という)を考え、その第2基準断面において、各高融点成分3bの析出物の記録膜3の膜面に垂直な方向の長さを測定する。こうして得られた

長さを高融点成分3bの析出物の「高さh」とする。

【0211】この「高さh」は、図1(a)に示すように、「粒状」の高融点成分3bの析出物が分布する場合と、図1(b)に示すように、「柱状」の高融点成分3bの析出物が記録膜3の両方の界面に接して分布する場合とに適用される。

【0212】「高さh'」は、前記「高さh」と同じ考え方であるが、図1(c)に示すように、「柱状」の高融点成分3bの析出物が記録膜3の片方の界面にのみ接して分布する場合に適用される点のみが異なる。

【0213】「中心間距離i」は、図5(a)に示すように、前記第1基準断面における、隣接する2つの高融点成分3bの析出物の中心間の距離の平均値を意味する。

【0214】「最大孔寸法p'」は、図1(c)に示すように、「多孔質状」の高融点成分3bが析出する場合に適用されるもので、前記第1基準断面における高融点成分3bの析出物の各孔の大きさの最大値を意味する。

【0215】この「最大孔寸法p'」は、具体的には、図6のように、第1基準断面における孔形状が円形または円形に近い場合は、孔の直径を意味し、楕円形または楕円形に近い場合は、孔の長径を意味し、多角形の場合は、孔の最長の対角線の長さを意味する。

【0216】「最大壁厚w」は、「最大孔寸法p'」と同様に、「多孔質状」の高融点成分3bが析出する場合に適用されるもので、図6のように、前記第1基準断面において、高融点成分3bの析出物の隣接する2つの孔の間の壁の厚さの最大値を意味する。

【0217】(高融点成分の析出物の寸法との関係) 以上のように定義された高融点成分の析出物の寸法と、書き換え可能回数の関係は、次の通りである。

【0218】まず、高融点成分3bの析出物の「最大外形寸法y」が異なる場合、書き換え可能回数と、レーザー光のパワーを最適値より15%高くした厳しい条件で10<sup>5</sup>回書き換えた後の再生信号のC/Nは、それぞれ次のように変化した。このC/Nの変化は、主としてNレベルの変化によるものであった。

【0219】

書き換え可能回数	
y=50nm	2×10 <sup>5</sup> 回
y=30nm	2×10 <sup>5</sup> 回
y=10nm	2×10 <sup>5</sup> 回
y=5nm	1.5×10 <sup>5</sup> 回
y=1nm	4×10 <sup>4</sup> 回
再生信号のC/N	
y=120nm	43dB
y=80nm	46dB
y=50nm	47dB
y=20nm	49dB
y=15nm	49dB
y=5nm	50dB

この結果より、高融点成分3bの析出物の最大外形寸法yは、5nm≤d≤80nmの範囲が好ましいことが分かった。

【0220】次に、図4(a)のように、「粒状」の高融点成分3bが記録膜3中に析出した場合は、析出物の「高さh」が異なると、書き換え可能回数は次のように変化した。

【0221】

書き換え可能回数	
h=30nm	2×10 <sup>5</sup> 回
h=20nm	1.5×10 <sup>5</sup> 回
h=10nm	1×10 <sup>5</sup> 回
h=0nm	4×10 <sup>4</sup> 回

また、図4(b)のように、「柱状」の高融点成分3bが記録膜3の両側の界面より析出した場合は、析出物の「高さh」が異なると、書き換え可能回数は次のように変化した。

【0222】

書き換え可能回数	
i=120nm	8×10 <sup>4</sup> 回
i=90nm	1.5×10 <sup>5</sup> 回
i=70nm	1.8×10 <sup>5</sup> 回
i=60nm	2×10 <sup>5</sup> 回
i=40nm	2×10 <sup>5</sup> 回
i=15nm	2×10 <sup>5</sup> 回

10<sup>5</sup>回書き換え後の再生信号のC/N

i=70nm	50dB
i=40nm	50dB
i=30nm	49dB
i=20nm	46dB
i=15nm	45dB
i=10nm	44dB
i=5nm	40dB

この結果より、高融点成分3bの析出物の中心間距離iは、20nm≤i≤90nmの範囲が好ましいことが分かった。

\*

書き換え可能回数	
h=30nm	2×10 <sup>5</sup> 回
h=20nm	1.5×10 <sup>5</sup> 回
h=10nm	1×10 <sup>5</sup> 回
h=0nm	4×10 <sup>4</sup> 回

この結果より、図4(a)および図4(b)の場合、高融点成分3bの析出物の高さhは、10nm≤hの範囲が好ましいことが分かった。

【0223】図4(c)のように、「柱状」の高融点成分3bが記録膜3の片側の界面より析出した場合、析出物の「高さh'」が異なると、書き換え可能回数は次のように変化した。

【0224】

書き換え可能回数	
h'=20nm	2×10 <sup>5</sup> 回
h'=10nm	1.5×10 <sup>5</sup> 回
h'=5nm	1×10 <sup>5</sup> 回
h'=1nm	4×10 <sup>4</sup> 回

この結果より、図4(c)の場合は、高融点成分3bの析出物の高さh'は、5nm≤h'の範囲が好ましいことが分かった。

【0225】次に、高融点成分3bの析出物の「中心間距離i」が異なる場合、書き換え可能回数と、レーザ光のパワーを最適値より15%高くした厳しい条件で10<sup>5</sup>回書き換えた後の再生信号のC/Nは、次のように変化した。このC/Nの変化は、主としてCレベルの変化によるものであった。

【0226】

30

\*

【0227】次に、図1(c)のように、高融点成分3bが膜面方向につながって「多孔質状」に析出した場合、析出物の「最大孔寸法p'」が異なると、書き換え

可能回数は次のように変化した。

【0228】

	書き換え可能回数
$p' = 50 \text{ nm}$	$1.5 \times 10^5$ 回
$p' = 60 \text{ nm}$	$1.5 \times 10^5$ 回
$p' = 80 \text{ nm}$	$1 \times 10^5$ 回
$p' = 100 \text{ nm}$	$4 \times 10^4$ 回

この結果より、多孔質状の析出物の最大孔寸法  $p'$  は、\*

$10^5$  回書き換え後の再生信号の C/N

$w = 5 \text{ nm}$	50 dB
$w = 15 \text{ nm}$	49 dB
$w = 20 \text{ nm}$	46 dB
$w = 35 \text{ nm}$	40 dB

この結果より、多孔質状の高融点成分 3b の最大壁厚さ  $w$  は、 $w \leq 20 \text{ nm}$  の範囲が好ましいことが分かった。

【0231】（高融点成分の融点との関係）高融点成分の融点と書き換え可能回数の関係を調べたところ、記録膜 3 中に析出する高融点成分 3b の融点 ( $m. p.$ ) が異なると、書き換え可能回数が次のように変化することが、計算機シミュレーションにより推測できた。

【0232】

	書き換え可能回数
$m. p. = 600^\circ \text{ C}$	$7 \times 10^4$ 回
$m. p. = 780^\circ \text{ C}$	$1.5 \times 10^5$ 回
$m. p. = 930^\circ \text{ C}$	$2 \times 10^5$ 回

この結果より、高融点成分 3b の融点は  $780^\circ \text{ C}$  以上※

$m. p.$ の差 = $0^\circ \text{ C}$
$m. p.$ の差 = $150^\circ \text{ C}$
$m. p.$ の差 = $300^\circ \text{ C}$

この結果より、高融点成分 3b と相変成分 3a との融点の差は  $150^\circ \text{ C}$  以上の範囲が好ましく、 $300^\circ \text{ C}$  以上の範囲がより好ましいことが分かった。

【0235】（高融点成分と相変成分の結晶化温度の差との関係）高融点成分と相変成分の結晶化温度の差と書き換え可能回数の関係を調べるため、実施例 1 の情報記録用薄膜の温度を毎分  $10^\circ \text{ C}$  の一定速度で昇温し、結晶化の発熱の始まる温度を測定した。その結果より、高融点成分 3b と相変成分 3a の結晶化温度の差  $s$  を求めると、温度差  $s$  によって書き換え可能回数は次のように変化した。

【0236】

	書き換え可能回数
$s = 5^\circ \text{ C}$	$4 \times 10^4$ 回
$s = 10^\circ \text{ C}$	$1 \times 10^5$ 回
$s = 30^\circ \text{ C}$	$1.5 \times 10^5$ 回
$s = 40^\circ \text{ C}$	$2 \times 10^5$ 回

この結果より、高融点成分 3b と相変成分 3a との融

$z = 0 \text{ nm}$

書き換え可能回数  
 $5 \times 10^4$  回

\*  $p' \leq 80 \text{ nm}$  の範囲が好ましいことが分かった。

【0229】続いて、多孔質状の高融点成分 3b の「最大壁厚さ  $w$ 」が異なると、レーザ光パワーを最適値より 15% 高くした厳しい条件で  $10^5$  回書き換えた後の再生信号の C/N は、次のように変化した。この C/N の変化は、主として C レベルの変化によるものであった。

【0230】

※の範囲が好ましく、 $930^\circ \text{ C}$  以上の範囲がより好ましいことが分かった。

【0233】高融点成分 3b が析出した後の残成分（相変成分 3a）の融点と、高融点成分 3b の融点との差が異なると、書き換え可能回数が次のように変化することも、計算機シミュレーションにより推測できた。

20 【0234】

書き換え可能回数

$7 \times 10^4$ 回
$1.5 \times 10^5$ 回
$2 \times 10^5$ 回

点の差は、 $10^\circ \text{ C}$  以上の範囲が好ましく、 $30^\circ \text{ C}$  以上の範囲がより好ましいことが分かった。

【0237】（成膜時に被着させる高融点成分との関係）この実施例 1 では、情報記録用薄膜を製作する初期の工程で、高融点成分である  $\text{Cr}_4\text{Tes}$  膜を島状に被着させているが、その高融点成分  $\text{Cr}_4\text{Tes}$  の平均膜厚  $z$  を次のように変えると、書き換え可能回数と、レーザ光のパワーを最適値より 15% 高くした厳しい条件で  $10^5$  回書き換えた後の再生信号の C/N は、次のように変化した。この C/N の変化は、主として C レベルの変化によるものであった。

【0238】なお、「 $z = 0 \text{ nm}$ 」は、島状の高融点成分  $\text{Cr}_4\text{Tes}$  の薄膜を形成しなかったことを意味する。

【0239】



45

 $z = 1 \text{ nm}$   $1 \times 10^5$ 回 $z = 5 \text{ nm}$   $2 \times 10^5$ 回 $10^5$ 回書き換え後の再生信号のC/N $z = 1 \text{ nm}$  47 dB $z = 5 \text{ nm}$  47 dB $z = 10 \text{ nm}$  46 dB $z = 20 \text{ nm}$  40 dB

この結果より、初期結晶化工程の前に島状の高融点成分  $\text{Cr}_4\text{Te}_5$  の薄膜を形成する方が書き換え可能回数が増加し、また、初期結晶化工程の前に島状に形成する高融点成分  $\text{Cr}_4\text{Te}_5$  の平均膜厚  $z$  は、 $1 \text{ nm} \leq z \leq 10 \text{ nm}$  の範囲が好ましいことが分かった。

【0240】（保護層、中間層、反射層）この実施例では、保護層2および中間層4をいずれも  $\text{ZnS}-\text{SiO}_2$  により形成しているが、その他の材料で形成してもよい。例えば、 $\text{Si}-\text{N}$ 系材料、 $\text{Si}-\text{O}-\text{N}$ 系材料、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  などの酸化物、 $\text{TaN}$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{Al}-\text{Si}-\text{N}$ 系材料（例えば  $\text{AlSiN}_2$ ）などの窒化物、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{Sb}_2\text{S}_3$  などの硫化物、 $\text{SnSe}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  などのセレン化物、 $\text{CeF}_3$  などの弗化物を用いることができる。 $\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{TiB}_2$ 、 $\text{B}_4\text{C}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{C}$  などでもよい。これらの材料に近い組成のものでもよいし、これらの材料の混合材料でもよい。さらに、これらの材料の層を積層した多重層でもよい。

【0241】保護層2および中間層4をそれぞれ多重層で構成する場合、 $\text{ZnS}$  を70モル%以上含む材料（例えば  $\text{ZnS}-\text{SiO}_2$ ）の第1層と、 $\text{Si}$  および  $\text{Ge}$  の少なくとも一方を70原子%以上含む材料の第2層との2層膜、あるいは、 $\text{ZnS}$  を70モル%以上含む材料の第1層と、 $\text{Si}$  の酸化物（例えば  $\text{SiO}_2$ ）の第2層との2層膜が好ましい。

【0242】この場合、 $\text{ZnS}$  を70モル%以上含む材料の第1層を記録膜3の側に設け、その厚さを3 nm以上とするのが好ましい。記録感度の低下を防ぐためである。また、第1層の厚さは10 nm以下が好ましい。 $\text{Si}$  酸化物の第2層の低熱膨張係数による記録膜3の流動抑制効果を有効に発揮させるためである。

【0243】このような2層膜は、保護層2として設けるのがより好ましいが、中間層4として設けてもよい。このような2層膜を保護層2として設ける場合は、 $\text{Si}$  酸化物の第2層の厚さは50 nm以上、250 nm以下とするのが好ましい。この範囲内では、記録感度が良好だからである。

【0244】また、このような2層膜を中間層4として設ける場合は、 $\text{Si}$  酸化物の第2層の厚さは10 nm以上、80 nm以下とするのが好ましい。この範囲内では、記録感度が良好で、流動抑制効果があるからである。

【0245】中間層4を省略した場合には、記録感度が

46

約30%低下し、消え残りも約5 dB増加した。書き換え可能回数も減少した。よって、これらの難点を解消するため、中間層4を設ける方が好ましい。

【0246】中間層4の屈折率が1.7以上、2.3以下の範囲にある場合、膜厚が3 nm以上、100 nm以下の範囲、および180 nm以上、400 nm以下の範囲で、それぞれ50 dB以上のC/Nが得られた。よって、中間層4の屈折率をこの範囲に設定するのが好ましい。

【0247】この実施例1では、反射層5として  $\text{Al}-\text{Ti}$  膜を用いているが、 $\text{Al}-\text{Ti}$  膜の代わりに、 $\text{Si}-\text{Ge}$  混合材料の膜を用いてもよい。この場合、記録マーク部分の光吸収率を記録マーク以外の部分の光吸収率より小さくできるので、光吸収率の差による消え残りを防止でき、書き換え可能回数も低下しないという利点がある。 $\text{Ge}$  の含有量は、書き換え可能回数の低下防止の観点から、10原子%以上、80原子%以下の範囲が好ましい。

【0248】反射層5用の材料としては、 $\text{Si}-\text{Sn}$  混合材料または  $\text{Si}-\text{In}$  混合材料でも同様の結果が得られた。また、これらの混合材料の2種以上を混合した材料でも同様の結果が得られた。

【0249】さらに、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{C}$ 、 $\text{Au}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Sb}$  の元素単体、またはこれらの少なくとも1つを主成分とする合金、あるいはこれら同志の合金よりなる層を用いてもよいし、それらの層よりなる多重層を用いてもよいし、これらと酸化物などの他の物質との複合層などを用いてもよい。

【0250】（基板、積層構造）この実施例1では、表面に直接、トラッキングガイドなどの凹凸を形成したポリカーボネート基板1を用いているが、その代わりに、ポリオレフィン、エポキシ、アクリル樹脂、紫外線硬化樹脂層を表面に形成した化学強化ガラスなどを用いてもよい。

【0251】中間層4、反射層5および保護層2の一部を省略した積層構造、例えば、中間層4と反射層5を省略した基板1/保護層2/記録膜3の積層構造、反射層5および保護層2を省略した基板1/記録膜3/中間層4の積層構造、中間層4および保護層2を省略した基板1/記録膜3/反射層5の積層構造、などの構成でも、従来のものに比べると、 $10^5$ 回の多数回書き換えを行なってもノイズ上昇が少なく、良好な結果が得られた。

47

【0252】(効果)以上述べたように、この実施例1の情報記録用薄膜は、記録・再生・消去特性を良好に保ちながら、 $10^5$ 回を越える多数回の書き換えが可能である。また、記録・消去に用いるレーザ光のパワーが低くてよいという利点もある。

#### 【0253】[実施例2]

(構成・製法)実施例2の情報記録媒体は、実施例1と同じGe-Sb-Te-Cr系材料ではあるが組成が異なる記録膜5を有する点、基板1と保護層2の間に金属層が設けてある点、および中間層4の材料が異なる点を除いて、実施例1の情報記録媒体と同じ構成である。この情報記録媒体は、次のようにして形成した。

【0254】実施例1と同様に、マグネトロン・スパッタリング装置を用い、表面に断面U字形のトラッキング溝を有するポリカーボネート基板1の上に、Au膜(厚さ15nm)よりなる金属層(図示せず)を形成し、その上に実施例1と同じ(ZnS)<sub>80</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>膜

(厚さ20nm)よりなる保護層2を形成した。

【0255】次に、保護層2の上に、実施例1と同じ高融点成分であるCr<sub>4</sub>Te<sub>5</sub>膜(図示せず)を島状に平均膜厚3nmまで形成した後、Ge<sub>45</sub>Te<sub>45</sub>Cr<sub>10</sub>組成付近のGe<sub>40</sub>Sb<sub>10</sub>Te<sub>44</sub>Cr<sub>10</sub>、すなわち(Ge<sub>40</sub>Sb<sub>10</sub>Te<sub>27.5</sub>)<sub>2</sub>(Cr<sub>4</sub>Te<sub>5</sub>)<sub>5</sub>の組成を持つ記録膜3

(厚さ20nm)を形成した。この際、実施例1と同様に、Cr<sub>4</sub>Te<sub>5</sub>ターゲットとGe<sub>40</sub>Sb<sub>10</sub>Te<sub>27.5</sub>ターゲットとによる回転同時スパッタ法を用いた。

【0256】次に、記録膜3上に、(ZnS)<sub>80</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>膜(厚さ40nm)よりなる中間層4を形成した後、その上に同じマグネトロン・スパッタリング装置内でAu膜(厚さ70nm)よりなる反射層5を形成した。こうして、第1のディスク部材を得た。

【0257】他方、まったく同じ方法により、第1のディスク部材と同じ構成を持つ第2のディスク部材を形成し、塩化ビニル酢酸ビニル系ホットメルト接着剤層6を介して、前記第1および第2のディスク部材の反射層5、5'同士を貼り合わせてディスク状情報記録媒体を得た。

【0258】この実施例2では、高融点成分はCr<sub>4</sub>Te<sub>5</sub>、相変成分はGe<sub>40</sub>Sb<sub>10</sub>Te<sub>27.5</sub>である。

【0259】こうして得た記録膜3について、実施例1と同じ方法で初期結晶化を行なった後、実施例1と同じ方法で情報の記録・再生・消去を行なったところ、実施例1と同様の結果が得られた。

【0260】次に、こうして得た記録膜3について、次のようにしてGe、Sb、TeおよびCrの好適な組成比a、b、cおよびdの範囲を求めた。

【0261】(Sbの組成比bとの関係:GeTe組成付近)図7の三角相図において、Ge<sub>45</sub>Te<sub>45</sub>Cr<sub>10</sub>と

10<sup>5</sup>回書換後の再生信号C/N

d=0

48

48

Sb<sub>90</sub>Cr<sub>10</sub>を結ぶ、Cr含有量を一定(10%)とした直線④上で組成を変化させ、記録膜3を非晶質化させた時と結晶化させた時の反射率の差を測定した。その結果、次のようなデータが得られた。

#### 【0262】

組 成	反射率の差
Ge <sub>45</sub> Te <sub>45</sub> Cr <sub>10</sub>	60%
Ge <sub>43</sub> Sb <sub>4</sub> Te <sub>43</sub> Cr <sub>10</sub>	61%
Ge <sub>40</sub> Sb <sub>10</sub> Te <sub>40</sub> Cr <sub>10</sub>	61%
Ge <sub>38</sub> Sb <sub>18</sub> Te <sub>38</sub> Cr <sub>10</sub>	55%
Ge <sub>35</sub> Sb <sub>20</sub> Te <sub>35</sub> Cr <sub>10</sub>	40%

この結果より、GeTe組成付近においては、Sbの組成比bが0≤b≤0.2の範囲で高い反射率の差が得られることが分かった。このような高い反射率の差は、再生信号のC/Nの改善に寄与するものである。

【0263】さらに、Sbが入らない場合(b=0)に比べて、0.01≤bの範囲でSbが入る場合の方が、非晶質化するレーザ照射パワーを3mW低くできることが分かった。

【0264】(Ge、Te組成比a、cとの関係:GeTe組成付近)図7の三角相図において、Sb<sub>10</sub>Te<sub>80</sub>Cr<sub>10</sub>とGe<sub>80</sub>Sb<sub>10</sub>Cr<sub>10</sub>を結ぶ、Cr含有量を一定(10%)とした直線⑤上で組成を変化させ、非晶質化させた時と結晶化させた時の反射率の差を測定した。その結果、次のようなデータが得られた。

#### 【0265】

組 成	反射率差
Ge <sub>15</sub> Sb <sub>10</sub> Te <sub>65</sub> Cr <sub>10</sub>	35%
Ge <sub>20</sub> Sb <sub>10</sub> Te <sub>60</sub> Cr <sub>10</sub>	46%
Ge <sub>28</sub> Sb <sub>10</sub> Te <sub>62</sub> Cr <sub>10</sub>	50%
Ge <sub>40</sub> Sb <sub>10</sub> Te <sub>40</sub> Cr <sub>10</sub>	51%
Ge <sub>52</sub> Sb <sub>10</sub> Te <sub>38</sub> Cr <sub>10</sub>	46%
Ge <sub>60</sub> Sb <sub>10</sub> Te <sub>30</sub> Cr <sub>10</sub>	36%

これより、GeTe組成付近においては、Ge、Te組成比a、cが0.25≤a≤0.65、および0.35≤c≤0.75の範囲で高い反射率の差が得られることが分かった。このような高い反射率の差は、再生信号のC/Nの改善に寄与するものである。

【0266】(Cr組成比dとの関係:GeTe組成付近)Cr<sub>4</sub>Te<sub>5</sub>の残部であるGe、Sb、Teの組成比a、b、cの比を、a:b:c=4:1:4に保ってCr<sub>4</sub>Te<sub>5</sub>の含有量を変化させたとき、レーザ光のパワーを最適値より15%高くした厳しい条件で10<sup>5</sup>回書き換えた後の再生信号のC/Nを測定したところ、Crの組成比dに関して次のような結果が得られた。

#### 【0267】

42dB

49

$d = 0.03$   
 $d = 0.1$   
 $d = 0.2$   
 $d = 0.34$

また、レーザ光のパワーを最適値より15%高くした厳しい条件で、初期化のためのレーザ光照射回数を200回とし、情報を1回記録した後、1回オーバーライトした時の再生信号の「消去比」を求めた。その結果、Crの組成比dを変化させると、「消去比」は次のように変化した。ここで「消去比」とは、実施例1におけるものと同じである。

【0268】

再生信号の消去比

$d = 0.1$	28dB
$d = 0.2$	25dB
$d = 0.3$	25dB
$d = 0.4$	20dB

この結果より、Crの組成比dが増加するにつれて、消去比が低下することが分かった。

【0269】よって、Crの組成比dが $0.03 \leq d \leq *20$ 

組 成

$(GeTe)_{100}(Cr_4Te_5)_0$   
 $(GeTe)_{98}(Cr_4Te_5)_2$   
 $(GeTe)_{90}(Cr_4Te_5)_{10}$   
 $(GeTe)_{80}(Cr_4Te_5)_{20}$   
 $(GeTe)_{70}(Cr_4Te_5)_{30}$

この結果より、前記j、kは $0.02 \leq [k / (j + k)] \leq 0.1$ の関係式を満たすのが好ましいことが分かった。

【0272】この場合、記録膜3は、前記j、kが前記関係式を満たす組成を基準組成とし、Ge、TeおよびCr各元素の含有量が、前記基準組成に対して±10原子%の範囲内にあるのが好ましく、±5原子%の範囲内にあるのがより好ましいことも分かった。

【0273】また、前記低融点成分中のGeの含有量g(原子%)と前記kにおよび前記jは、 $k / (j + k) = (2/g) + 0.01$ の関係式を満たすことが分かった。

【0274】なお、ここで述べていない事項は、実施例1と同様である。

【0275】実施例2では、実施例1に比べて、記録膜3に形成する非晶質の記録点とそれ以外の結晶質部分の反射率の差を大きくできる利点がある。

【0276】実施例2の情報記録媒体の記録膜3、3の組成を一般式で書くと、 $(Ge_{0.44}Sb_{0.11}Te_{0.45})_{0.9}Cr_{0.1}$ となり、添加元素XはCrである。

【0277】〔実施例3〕実施例3の情報記録媒体は、高融点成分3bの析出物の濃度が記録膜3の膜厚方向に勾配を有する点を除いて、実施例1の情報記録媒体と同

50

48dB  
50dB  
50dB  
48dB

\*0.3の範囲において、消去に必要なレーザ光の照射時間を少なくでき、且つレーザ光パワーを最適値より15%高くした厳しい条件で10<sup>5</sup>回書き換えた後の再生信号の搬送波対雑音比(C/N)を良くできることが分かった。

10 【0270】(記録膜中の低融点成分と高融点成分の含有量比)記録膜3の平均組成を、元素単体または化合物組成の低融点成分L(GeTe)と元素単体または化合物組成の高融点成分H(Cr<sub>4</sub>Te<sub>5</sub>)によりL<sub>j</sub>H<sub>k</sub>の式で表わし、高融点成分HであるCr<sub>4</sub>Te<sub>5</sub>の含有量kを変化させた場合、レーザパワーを15%高くした厳しい条件で10回書き換えた後のジッターは、次のように変化した。

【0271】

10回書き換えた後の

ジッター

5ns  
3ns  
2ns  
3ns  
5ns

じ構成である。この情報記録媒体は、次のようにして形成した。

30 【0278】(構成・製法)マグネトロン・スパッタリング装置を用い、実施例1と同様にして、表面に断面U字形のトラッキング溝を有するポリカーボネート基板1の上に、 $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ 膜よりなる保護層2を形成した後、高融点成分であるCr<sub>4</sub>Te<sub>5</sub>膜(図示せず)を島状に平均膜厚3nmまで形成し、さらに、Ge<sub>7</sub>Sb<sub>27</sub>Te<sub>57</sub>Cr<sub>9</sub>、すなわち(GeSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>)<sub>8</sub>(Cr<sub>4</sub>Te<sub>5</sub>)<sub>2</sub>の組成を持つ記録膜3を形成した。この際、下記に示すような、Cr<sub>4</sub>Te<sub>5</sub>ターゲットとGeSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>ターゲットとによる回転同時スパッタ法を用いた。

【0279】続いて、記録膜3上に、 $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ 膜よりなる中間層4を形成した後、その上にAl<sub>97</sub>Ti<sub>3</sub>膜よりなる反射層5を形成した。こうして、第1のディスク部材を得た。

【0280】他方、まったく同じ方法により、第1のディスク部材と同じ構成を持つ第2のディスク部材を形成し、塩化ビニル-酢酸ビニル系ホットメルト接着剤層6を介して、前記第1および第2のディスク部材の反射層5、5'同士を貼り合わせてこの実施例3のディスク状情報記録媒体を得た。

51

【0281】この実施例3においても、実施例1と同様に、高融点成分は $\text{Cr}_4\text{Te}_5$ 、相変成分は $\text{GeSb}_4\text{Te}_7$ である。

【0282】 $\text{Cr}_4\text{Te}_5$ ターゲットと $\text{GeSb}_4\text{Te}_7$ ターゲットとによる回転同時スパッタ法は、次のようにして行なった。

\* 【0284】

〔印加電圧シーケンス〕

スパッタ時間 (秒)	GeSb <sub>4</sub> Te <sub>7</sub> ターゲット	Cr <sub>4</sub> Te <sub>5</sub> ターゲット	光入射側からの 記録膜厚 (nm)	Cr <sub>4</sub> Te <sub>5</sub> 含有量 (原子%)
0~9	49	150	0~6	50
10~20	49	100	6~12	40
21~33	49	65	13~18	30
34~47	49	40	19~24	20
48~63	49	20	24~30	10

この工程により、記録膜3の中の高融点成分3bの析出物 $\text{Cr}_4\text{Te}_5$ の含有量(濃度)が、記録膜3の膜厚方向に徐々に変化した記録膜3が得られた。

【0285】こうして得た記録膜3について、実施例1と同じ方法で初期結晶化を行なった後、実施例1と同じ方法で情報の記録・再生・消去を行なったところ、実施例1と同様の結果が得られた。

【0286】なお、ここで述べていない事項については、実施例1と同様である。

【0287】この実施例3の情報記録媒体では、実施例1、2のように、高融点成分の析出物の含有量が膜厚方向に一定の記録膜に比べて、記録膜3の成膜工程が複雑になるが、初期化のためのレーザ照射回数を低減できるという利点がある。

【0288】高融点成分3bの析出物の含有量(濃度)がその膜厚方向に徐々に変化した記録膜3の他の成膜法としては、 $\text{Cr}_4\text{Te}_5$ ターゲットに印加する電圧を一定に保ちながら、 $\text{GeSb}_4\text{Te}_7$ ターゲットに印加する電圧を徐々に増加させる方法でもよい。

【0289】なお、記録膜3の成膜工程において、各ターゲットに印加する電圧をできるだけ徐々に変化した方が、記録特性が良好であった。

【0290】各ターゲットに印加する電圧を変化する方法に代え、インラインスパッタ装置を用いて、 $\text{Cr}_4\text{Te}_5$ 組成の面積と $\text{GeSb}_4\text{Te}_7$ 組成の面積を徐々に変化したターゲットを使用しても、同様の記録膜を作製できる。

【0291】〔実施例4〕実施例4の情報記録媒体は、実施例1の $\text{Ge-Sb-Te-Cr}$ 系の記録膜3において、添加元素Xとして、Crに代えてCoおよびSiを使用した点を除いて、実施例1の情報記録媒体と同じ構成である。この情報記録媒体は、次のようにして形成した。

【0292】(構成・製法) 実施例1と同様に、マグネトロン・スパッタリング装置を用い、表面に断面U字形のトラッキング溝を有するポリカーボネート基板1の上

52

\* 【0283】まず、保護層2の上に平均膜厚3nmの $\text{Cr}_4\text{Te}_5$ 膜を島状に形成しておく。その後、 $\text{GeSb}_4\text{Te}_7$ ターゲットに印加する電圧を一定に保ちながら、 $\text{Cr}_4\text{Te}_5$ ターゲットに印加する電圧を徐々に低下させた。その際の印加電圧シーケンスは次の通りである。

\* 【0284】

〔印加電圧シーケンス〕

スパッタ時間 (秒)	GeSb <sub>4</sub> Te <sub>7</sub> ターゲット	Cr <sub>4</sub> Te <sub>5</sub> ターゲット	光入射側からの 記録膜厚 (nm)	Cr <sub>4</sub> Te <sub>5</sub> 含有量 (原子%)
0~9	49	150	0~6	50
10~20	49	100	6~12	40
21~33	49	65	13~18	30
34~47	49	40	19~24	20
48~63	49	20	24~30	10

に、実施例1と同じ $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 膜よりなる保護層2を形成した。

【0293】次に、保護層2の上に、実施例1と同じ高融点成分である $\text{Cr}_4\text{Te}_5$ 膜(図示せず)を島状に平均膜厚3nmまで形成した後、 $\text{Sb}_{27}\text{Te}_{46}\text{Ge}_7\text{Co}_{15}\text{Si}_{15}$ すなわち $(\text{GeSb}_4\text{Te}_7)_{80}(\text{Co}_3\text{Si})_{20}$ の組成を持つ記録膜3(厚さ20nm)を形成した。この際、実施例1と同様に、 $\text{Co}_3\text{Si}$ ターゲットと $\text{GeSb}_4\text{Te}_7$ ターゲットとによる回転同時スパッタ法を用いた。

【0294】次に、記録膜3上に、 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 膜(厚さ40nm)よりなる中間層4を形成した後、その上に同じマグネトロン・スパッタリング装置内でAu膜(厚さ70nm)よりなる反射層5を形成した。こうして、第1のディスク部材を得た。

【0295】他方、まったく同じ方法により、第1のディスク部材と同じ構成を持つ第2のディスク部材を形成し、塩化ビニル酢酸ビニル系ホットメルト接着剤層6を介して、前記第1および第2のディスク部材の反射層5、5'同士を貼り合わせてディスク状情報記録媒体を得た。

【0296】この実施例2では、高融点成分は $\text{Co}_3\text{Si}$ 、相変成分は $\text{GeSb}_4\text{Te}_7$ である。

【0297】こうして得た記録膜3について、実施例1と同じ方法で初期結晶化を行なった後、実施例1と同じ方法で情報の記録・再生・消去を行なったところ、実施例1と同様の結果が得られた。

【0298】(Ge, Sb, Te,  $\text{Co}_3\text{Si}$ の組成比a, b, c, dとの関係) 次に、こうして得た記録膜3について、次のようにしてGe, Sb, Teおよび $\text{Co}_3\text{Si}$ の好適な組成比a, b, cおよびdの範囲を求めた。

【0299】Ge対Sb対Teの組成比a, b, cの比をa:b:c=1:4:7に保って $\text{Co}_3\text{Si}$ の組成比dを変化させたとき、書き換え可能回数と、レーザ光のパワーを最適値より15%高くした厳しい条件で10<sup>5</sup>

回書き換えた後の再生信号のC/Nの変化は、実施例1と同様であった。

【0300】(相変化成分の他の例) 相変化成分であるGeSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>の一部または全部をGeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>、Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>のうちの少なくとも一つで置き換えてもほぼ同様の特性が得られる。

【0301】(高融点成分の他の例) 高融点成分であるCo<sub>3</sub>Siの一部または全部をCe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>、Ce<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>、Ce<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>、CeSi、Ce<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>、CeSi<sub>2</sub>、Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>、CrSi、CrSi<sub>3</sub>、CrSi<sub>2</sub>、Cr<sub>3</sub>Si、CoSi、CoSi<sub>2</sub>、NiSi<sub>2</sub>、NiSi、Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>、Ni<sub>2</sub>Si、Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>、Ni<sub>3</sub>Si、Pt<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>、Pt<sub>2</sub>Si、PtSi、LaSi<sub>2</sub>、Bi<sub>2</sub>Ce、BiCe、Bi<sub>3</sub>Ce<sub>4</sub>、Bi<sub>3</sub>Ce<sub>5</sub>、BiCe<sub>2</sub>、Cd<sub>11</sub>Ce、Cd<sub>6</sub>Ce、Cd<sub>58</sub>Ce<sub>13</sub>、Cd<sub>3</sub>Ce、Cd<sub>2</sub>Ce、CdCe、Ce<sub>2</sub>Pb、CePb、CePb<sub>3</sub>、Ce<sub>3</sub>Sn、Ce<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub>、Ce<sub>5</sub>Sn<sub>4</sub>、Ce<sub>11</sub>Sn<sub>10</sub>、Ce<sub>3</sub>Sn<sub>5</sub>、Ce<sub>3</sub>Sn<sub>7</sub>、Ce<sub>2</sub>Sn<sub>5</sub>、CeSn<sub>3</sub>、CeZn、CeZn<sub>2</sub>、CeZn<sub>3</sub>、Ce<sub>3</sub>Zn<sub>11</sub>、Ce<sub>13</sub>Zn<sub>58</sub>、CeZn<sub>5</sub>、Ce<sub>3</sub>Zn<sub>22</sub>、Ce<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>、CeZn<sub>11</sub>、Cd<sub>21</sub>Co<sub>5</sub>、CoGa、CoGa<sub>3</sub>、CoSn、Cr<sub>3</sub>Ga、CrGa、Cr<sub>5</sub>Ga<sub>6</sub>、CrGa<sub>4</sub>、Cu<sub>9</sub>Ga<sub>4</sub>、Cu<sub>3</sub>Sn、Cu<sub>3</sub>Zn、Bi<sub>2</sub>La、BiLa、Bi<sub>3</sub>La<sub>4</sub>、Bi<sub>3</sub>La<sub>5</sub>、BiLa<sub>2</sub>、Cd<sub>11</sub>La、Cd<sub>17</sub>La<sub>2</sub>、Cd<sub>9</sub>La<sub>2</sub>、Cd<sub>2</sub>La、CdLa、Ga<sub>6</sub>La、Ga<sub>2</sub>La、GaLa、Ga<sub>3</sub>La<sub>5</sub>、GaLa<sub>3</sub>、La<sub>5</sub>Pb<sub>3</sub>、La<sub>4</sub>Pb<sub>3</sub>、La<sub>11</sub>Pb<sub>10</sub>、La<sub>3</sub>Pb<sub>4</sub>、La<sub>5</sub>Pb<sub>4</sub>、LaPb<sub>2</sub>、LaPb<sub>3</sub>、LaZn、LaZn<sub>2</sub>、LaZn<sub>4</sub>、LaZn<sub>5</sub>、La<sub>3</sub>Zn<sub>22</sub>、La<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>、LaZn<sub>11</sub>、LaZn<sub>13</sub>、NiBi、Ga<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>、GaNi、Ga<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>、Ga<sub>3</sub>Ni<sub>5</sub>、GaNi<sub>3</sub>、Ni<sub>3</sub>Sn、Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>、Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>、NiZn、Ni<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub>、PtBi、PtBi<sub>2</sub>、PtBi<sub>3</sub>、PtCd<sub>2</sub>、Pt<sub>2</sub>Cd<sub>9</sub>、Ga<sub>7</sub>Pt<sub>3</sub>、Ga<sub>2</sub>Pt、Ga<sub>3</sub>Pt<sub>2</sub>、GaPt、Ga<sub>3</sub>Pt<sub>5</sub>、GaPt<sub>2</sub>、GaPt<sub>3</sub>、Pt<sub>3</sub>Pb、PtPb、Pt<sub>2</sub>Pb<sub>3</sub>、Pt<sub>3</sub>Sn、PtSn、Pt<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub>、PtSn<sub>2</sub>、PtSn<sub>4</sub>、Pt<sub>3</sub>Zn、PtZn<sub>2</sub>などで置き換えても、同様な結果が得られる。

【0302】また、前記元素Xとして列挙で表わされる元素を2以上含む高融点化合物、またはそれに近い組成のもの、あるいはこれらの混合組成や、混合組成に近い3元以上の化合物のうちの少なくとも一つで置き換えてもよい。

【0303】ここで述べていない事項については、実施例1と同様である。

【0304】実施例4の情報記録媒体の記録膜3、3の組成を一般式で書くと、(Ge<sub>0.08</sub>Sb<sub>0.33</sub>Te<sub>0.59</sub>)<sub>0.8</sub>(Co<sub>3</sub>Si)<sub>0.2</sub>となり、添加元素XはCoおよびSiである。

【0305】[実施例5] 図8は、実施例5のディスク

状情報記録媒体の断面を示す。この媒体は、基板の表面に凹凸(ビット)で情報が刻まれた再生専用型である。

【0306】(構成・製法) 実施例5の情報記録媒体の構成は、基板の表面に情報を表わす記録ビットが予め形成されている点、および実施例1の記録膜3をマスク層として利用している点で、実施例1の情報記録媒体と異なっているのみであり、他の構成はほぼ同じである。この情報記録媒体は、実施例1と同様にして、マグネトロン・スパッタリング装置を用いて製作された。

10 【0307】すなわち、まず、表面に記録ビットBを形成したポリカーボネート基板11の上に、マグネトロン・スパッタリング装置により、膜厚約130nmの(ZnS)<sub>80</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>膜よりなる保護層12を形成した。次に、保護層12の上に、高融点成分である島状のAg<sub>2</sub>Te膜(図示せず)を平均膜厚3nmまで形成した後、膜厚約22nmの(Ag<sub>2</sub>Te)<sub>30</sub>(Se<sub>80</sub>-Te<sub>20</sub>)<sub>70</sub>、すなわちAg<sub>20</sub>Te<sub>24</sub>Se<sub>56</sub>の組成のマスク層13を形成した。

20 【0308】続いて、マスク層13の上に、膜厚約40nmの(ZnS)<sub>80</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>膜よりなる中間層14を形成し、さらに膜厚200nmのAl<sub>97</sub>Ti<sub>3</sub>膜よりなる反射層15を形成した。その後、反射層15に接着剤層16によってもう一つの基板11'を貼り合わせ、図8に示す情報記録媒体を得た。

【0309】Ag<sub>20</sub>Te<sub>24</sub>Se<sub>56</sub>の組成のマスク層13を形成する工程において、島状のAg<sub>2</sub>Te膜の形成は省略してもよい。この場合は、マスク層13中に析出する高融点成分は、初期結晶化において生じるAg<sub>2</sub>Teのみとなる。

30 【0310】こうして得たマスク層13について、実施例1と同じ方法で初期結晶化を行なった後、実施例1と同じ方法で情報の再生を行なったところ、10<sup>5</sup>回以上の多数回の読み出しが可能であった。なお、読み出し用のレーザ光は、基板11側から入射した。

【0311】初期結晶化により、マスク層13の中には、実施例1と同様の形態(図1参照)で高融点成分Ag<sub>2</sub>Teが析出し、その残成分(図1における相変化成分3aに相当するもの)は(Se<sub>80</sub>-Te<sub>20</sub>)である。

40 【0312】(高融点成分の他の例) マスク層13中に析出した高融点成分としては、Ag<sub>2</sub>Te以外に、実施例1および2で述べたものをを用いることができる。

【0313】(高融点成分析出後の残成分の他の例) 高融点成分以外の残成分である(Se<sub>80</sub>-Te<sub>20</sub>)の一部または全部をSn、Pb、Sb、Bi、Te、Zn、Cd、Se、In、Ga、S、Tl、Mg、Tl<sub>2</sub>Se、TlSe、Tl<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>、Tl<sub>3</sub>Te<sub>2</sub>、TlTe、InBi、In<sub>2</sub>Bi、TeBi、Tl-Se、Tl-Te、Pb-Sn、Bi-Sn、Se-Te、S-Se、Bi-Ga、Sn-Zn、Ga-Sn、Ga-In、In<sub>3</sub>SeTe<sub>2</sub>、AgInTe<sub>2</sub>、GeSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>、Ge<sub>2</sub>S

$b_2Te_5$ ,  $GeSb_2Te_4$ ,  $GeB_4Te_7$ ,  $GeBi_2Te_4$ ,  $Ge_3Bi_2Te_6$ ,  $Sn_2Sb_6Se_{11}$ ,  $Sn_2Sb_2Se_5$ ,  $SnSb_2Te_4$ ,  $Pb_2Sb_6Te_{11}$ ,  $CuAsSe_2$ ,  $Cu_3AsSe_3$ ,  $CuSbS_2$ ,  $CuSbSe_2$ ,  $InSe$ ,  $Sb_2Se_3$ ,  $Sb_2Te_3$ ,  $Bi_2Te_3$ ,  $SnSb$ ,  $FeTe$ ,  $Fe_2Te_3$ ,  $FeTe_2$ ,  $ZnSb$ ,  $Zn_3Sb_2$ ,  $VTe_2$ ,  $V_5Te_8$ ,  $AgIn_2$ ,  $BiSe$ ,  $InSb$ ,  $In_2Te$ ,  $In_2Te_5$ のうちの少なくとも一つを主成分とする材料、あるいはそれに近い組成の材料で置き換えても、ほぼ同様の特性が得られる。

【0314】この残成分は、融点が $650^\circ C$ 以下である金属、化合物または合金が好ましい。

【0315】(記録マークの読み出し原理) 次に、図9を参照しながら、図8の情報記録媒体の記録マークを「超解像効果」を利用して読み出す原理を説明する。

【0316】図9において、31はレーザ光などの光スポット、32a、32bは基板11の表面に形成された記録マークである。光スポット径は、光強度がそのピーク強度の $(1/e^2)$ になる位置での光ビームの直径として定義される。記録マーク32a、32bの最小ピッチは、光スポット31の半径aよりも小さく設定されている。

【0317】基板11の表面にレーザ光が照射されると、その照射箇所は加熱されるが、媒体は常に移動しているため、光スポット31からずれた図9のような位置に高温領域35が形成される。高温領域35では、少なくとも高融点成分以外の残成分(実施例1の相変成分に相当する成分)が融解するため、マスク層13の複素屈折率の実数部nまたは虚数部(消衰係数)kが低下 \*

10<sup>5</sup>回読み出し後の再生信号のC/N

$\Delta k' = 5\%$	37dB
$\Delta k' = 10\%$	42dB
$\Delta k' = 20\%$	46dB
$\Delta k' = 30\%$	48dB

この結果より、マスク層13の消衰係数kの変化量 $\Delta k'$ は、 $20\% \leq \Delta k'$ の範囲が好ましいことが分かった。

【0323】(マスク層の残成分の融点との関係) マス※

m. p. = $100^\circ C$
m. p. = $250^\circ C$
m. p. = $400^\circ C$
m. p. = $650^\circ C$
m. p. = $700^\circ C$
m. p. = $750^\circ C$

この結果より、高融点成分析出後の残成分の融点は、 $650^\circ C$ 以下が好ましく、 $250^\circ C$ 以下がより好ましいことが分かった。

【0325】(その他) 図8の情報記録媒体では、片面のみに情報を記録しているが、基板11'の片面に保護

\*し、レーザ光が透過し難くなる。レーザ光が照射されていない箇所、すなわち高温領域35以外の箇所では、結晶化した固体状態のままであるため、このような複素屈折率の変化は生じない。

【0318】そこで、光スポット31内には2つの記録マーク32a、32bがあるにもかかわらず、マスク層13によって高温領域35内にある記録マーク32bが隠されるため、実際には記録マーク32aのみが検出される。換言すれば、実際の検出範囲(アパーチャー)34が、図9のように、光スポット31の円形の領域からマスクとして働く範囲33を除いた三日月形の領域(光スポット31と高温領域35の重複箇所)となる。こうして、光スポット径より小さい記録マーク32aおよび32bを正確に区別して読み出すことが可能となる。

【0319】保護層12、マスク層13、中間層14および反射層15の各層の膜厚を変えれば、光スポット31内の斜線部以下の領域だけをマスクすることもできる。

【0320】マスク層13の残成分の融点が $250^\circ C$ 以下の場合、高融点成分の融点は $450^\circ C$ 以上であれば、これと同様の特性が得られる。

【0321】(マスク層の消衰係数の変化量との関係) 光スポット31の直径の約25%の長さの記録マーク32a、32bが形成されている場合、レーザ光の照射の前後におけるマスク層13の消衰係数kの変化量 $\Delta k'$ が変化すると、10<sup>5</sup>回読み出した後の再生信号のC/Nは、次のように変化した。

【0322】

※ク層13の高融点成分の析出後の残成分の融点(m.

p.)が変化した場合、10<sup>5</sup>回読み出した後の再生信号のC/Nは、次のように変化した。

【0324】

10<sup>5</sup>回読み出しの後の再生信号のC/N

49dB
48dB
47dB
46dB
40dB
33dB

層12、マスク層13、中間層14、および反射層15を形成し、その反射層15を基板11に形成された反射層15と接着剤層16によって貼り合わせれば、情報記録媒体の両面に情報を記録できる。

【0326】[実施例6] 図10は、実施例1の相変化

型のディスク状情報記録媒体に、実施例 5 と同様のマスク層を付加することによって、情報の再生時に「超解像効果」を利用できるようにしたものである。

【0327】図 10 の情報記録媒体は、記録膜の構成が異なる以外は、実施例 1 の情報記録媒体と同じ構成を持つ。すなわち、実施例 1 と同様のポリカーボネート基板 21、21' の上に、 $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$  膜よりなる保護層 22、22' がそれぞれ形成され、保護層 22、22' の上には順に、記録膜 23、23' と  $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$  膜よりなる中間層 24、24' と、 $Al_{97}Ti_3$  膜よりなる反射層 25、25' とが、それぞれ形成されている。反射層 25、25' 同士は、接着剤層 26 によって貼り合わされている。

【0328】記録膜 23 は、図 10 に示すように、基板 21 側から順に配置されたマスク層 23a、誘電体層 23b および記録層 23c から構成されている。記録膜 23' は記録膜 23 と同じ構成である。

【0329】マスク層 23a は、実施例 5 と同じ  $(Ag_2Te)_{30}(Se_{80}-Te_{20})_{70}$  すなわち  $Ag_{20}Te_{24}Se_{56}$  の組成を持ち、実施例 5 と同じマスク機能を有している。

【0330】誘電体層 23b は  $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$  膜により形成されており、中間層と同様の機能を持つ。

【0331】記録層 23c としては、実施例 1 の記録膜 3、3' と同じものの他、任意の相変化型の記録層を使用できる。

【0332】この情報記録媒体は、実施例 1 と同様にし、マグネトロン・スパッタリング装置を用いて製作される。

【0333】長さ  $0.4\mu m$  の記録マークを  $0.8\mu m$  周期で形成した場合、得られた再生信号の  $C/N$  は  $46dB$  以上、消去比は  $25dB$  以上であった。

【0334】このマスク層 23a は、この発明の情報記録用薄膜以外の従来の相変化によって記録を行なう情報記録媒体や、光磁気ディスクなどの相変化以外の記録原理による情報記録媒体においても同様な効果を持つ。

【0335】この実施例で述べていない点については、実施例 1 と同様である。

【0336】〔実施例 7〕実施例 7 のディスク状情報記録媒体は、実施例 1 の相変化型のディスク状情報記録媒体において、反射層 5、5' として、実施例 1 の  $Al-Ti$  膜に代えて、実施例 1 の高融点成分を含む記録膜 3、3' を用いたものであり、実施例 6 と同様に、情報の再生時に「超解像効果」を利用できるようにしたものである。

【0337】実施例 7 のディスク状情報記録媒体は、実施例 1 の図 3 に示した情報記録媒体において、基板 1、1' の上に、保護層 2、2'、記録膜 3、3' および中間層 4、4' が順にそれぞれ形成され、さらにそれら中

間層 4、4' の上に反射層 5、5' としての第 2 の記録膜 3、3' がそれぞれ形成されている。

【0338】この情報記録媒体は、実施例 1 と同様にし、マグネトロン・スパッタリング装置を用いて製作される。

【0339】こうして得た記録膜 3、3' および反射層 1、1' について、実施例 1 と同じ方法で初期結晶化を行なった後、実施例 1 と同じ方法で情報の記録・再生・消去を行なったところ、実施例 1 と同様の結果が得られた。

【0340】例えば、反射層 5、5' として、膜厚  $80nm$  の  $(LaBi)_{30}Bi_{70}$  層を用いた場合、読み出し時の超解像効果が得られ、長さ  $0.4\mu m$  の記録マークを  $0.8\mu m$  周期で書いた場合、得られた再生信号の  $C/N$  は  $46dB$  以上、消去比は  $25dB$  以上であった。

【0341】初期結晶化により、 $(LaBi)_{30}Bi_{70}$  よりなる記録膜 3、3' および反射層 5、5' の中には、実施例 1 と同様の形態 (図 1 参照) で高融点成分  $LaBi$  が析出した。その残成分 (図 1 における相変化成分 3a) は  $Bi$  であった。

【0342】反射層 5、5' 中の高融点成分が析出した後の残成分については、融点が  $650^{\circ}C$  以下である金属、化合物または合金が好ましい。高融点成分の融点と融点差が大きいからである。

【0343】残成分の融点が  $350^{\circ}C$  以下の場合、高融点化合物の融点は  $450^{\circ}C$  以上であれば、ほぼ同様の特性が得られる。

【0344】また、複素屈折率の実数部  $n$  または虚数部 (消衰係数)  $k$  がレーザ光の照射によって  $20\%$  以上変化し、また実数部  $n$  および虚数部  $k$  が高いときに反射率  $R$  が  $60\%$  以上となるのが好ましい。記録感度が大きいからである。

【0345】高融点成分  $LaBi$  の残成分である  $Bi$  の一部または全部を  $Sn$ ,  $Pb$ ,  $Sb$ ,  $Te$ ,  $Zn$ ,  $Cd$ ,  $Se$ ,  $In$ ,  $Ga$ ,  $S$ ,  $Tl$ ,  $Mg$ ,  $Tl_2Se$ ,  $TlSe$ ,  $Tl_2Se_3$ ,  $Tl_3Te_2$ ,  $TlTe$ ,  $InBi$ ,  $In_2Bi$ ,  $TeBi$ ,  $Tl-Se$ ,  $Tl-Te$ ,  $Pb-Sn$ ,  $Bi-Sn$ ,  $Se-Te$ ,  $S-Se$ ,  $Bi-Ga$ ,  $Sn-Zn$ ,  $Ga-Sn$ ,  $Ga-In$ ,  $In_3SeTe_2$ ,  $AgInTe_2$ ,  $GeSb_4Te_7$ ,  $Ge_2Sb_2Te_5$ ,  $GeSb_2Te_4$ ,  $GeBi_4Te_7$ ,  $GeBi_2Te_4$ ,  $Ge_3Bi_2Te_6$ ,  $Sn_2Sb_6Se_{11}$ ,  $Sn_2Sb_2Se_5$ ,  $SnSb_2Te_4$ ,  $Pb_2Sb_6Te_{11}$ ,  $CuAsSe_2$ ,  $Cu_3AsSe_3$ ,  $CuSbS_2$ ,  $CuSbSe_2$ ,  $InSe$ ,  $Sb_2Se_3$ ,  $Sb_2Te_3$ ,  $Bi_2Te_3$ ,  $SnSb$ ,  $FeTe$ ,  $Fe_2Te_3$ ,  $FeTe_2$ ,  $ZnSb$ ,  $Zn_3Sb_2$ ,  $VTe_2$ ,  $V_5Te_8$ ,  $AgIn_2$ ,  $BiSe$ ,  $InSb$ ,  $In_2Te$ ,  $In_2Te_5$ , などのうちの少なくとも一つを主成分とする材料で置き換えても、

ほぼ同様の特性が得られる。

【0346】（超解像効果の原理）読み出しの際に超解像効果が得られる原理は、次の通りである。

【0347】図9に示すように、光スポット31内の高温領域35では、反射層5、5'中の少なくとも相変化成分（例えばBi）が融解して、その複素屈折率の実数部nまたは虚数部kの少なくとも一方が低下する。このため、図9のマスクとして働く範囲33での反射光が弱くなり、この範囲33からの反射光は、記録膜3、3'に対して読み取りのための十分なコントラストを提供できなくなる。

【0348】一方、結晶化した固体状態の低温領域では、高温領域に比べて複素屈折率の実数部nおよび虚数部kの少なくとも一方が大きいため、読み取りのための十分なコントラストを提供できる。

【0349】その結果、検出範囲（アパーチャ）34が図9のような三日月形になり、光スポット31の直径以下の周期で高密度記録された記録マーク32を確実に読み出すことが可能となる。

【0350】保護層2、2'、記録膜3、3'、中間層4、4'および反射層5、5'の各層の膜厚を変えれば、検出範囲34の大きさを変えることもできる。

【0351】ここで述べていない事項については、実施例1と同様である。

【0352】（その他）この実施例7の反射層5、5'は、本発明の情報記録用薄膜を用いない、従来の相変化によって記録を行なう光記録媒体や、光磁気記録媒体などの他の記録原理による媒体にも適用可能である。

【0353】

【発明の効果】この発明の情報記録用薄膜、情報記録媒体およびその使用方法によれば、良好な記録・再生特性を保持しながら従来より多数回（例えば $10^5$ 回）の書き換えが可能となる。

【0354】また、超解像効果を利用して、良好な再生特性を保持しながら従来より多数回（例えば $10^5$ 回）の読み出しが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の情報記録媒体の実施例の記録用薄膜の部分断面図で、（a）は粒状の高融点成分が析出したもの、（b）は柱状の高融点成分が析出したもの、（c）は多孔質の高融点成分が析出したものを示す。

【図2】この発明の情報記録用薄膜の記録層の実施例の三角相図である。

【図3】この発明の情報記録媒体の実施例の全体断面図である。

【図4】この発明の情報記録媒体の実施例を示す、図1と同様の部分断面図である。

【図5】この発明の情報記録媒体の実施例の部分断面図で、（a）は（b）のD-D線に沿った断面図、（b）はその情報記録媒体の部分断面図である。

【図6】この発明の情報記録媒体の実施例を示す、図1と同様の部分断面図である。

【図7】この発明の情報記録用薄膜の記録層の他の実施例の三角相図である。

【図8】この発明の情報記録媒体の他の実施例の全体断面図である。

【図9】超解像効果の原理を説明するための図である。

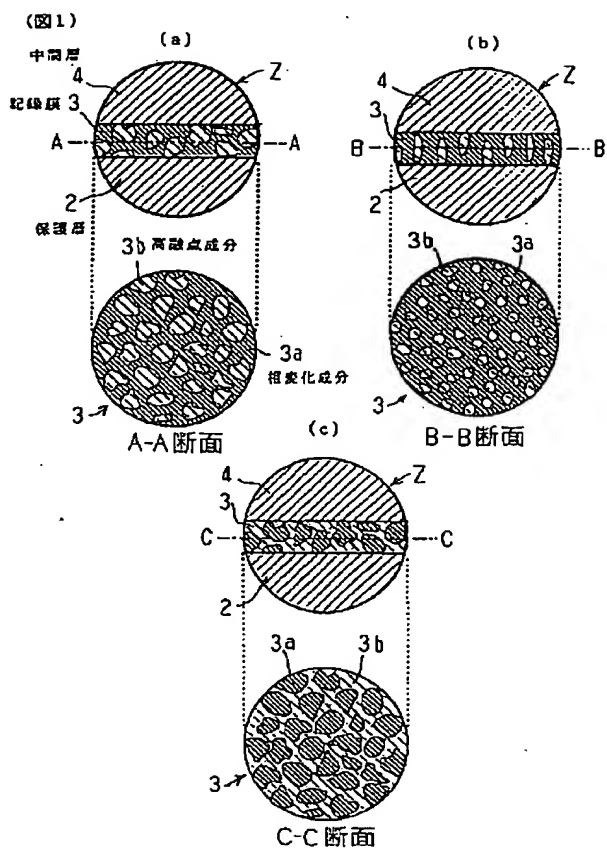
【図10】この発明の情報記録媒体のさらに他の実施例の全体断面図である。

【符号の説明】

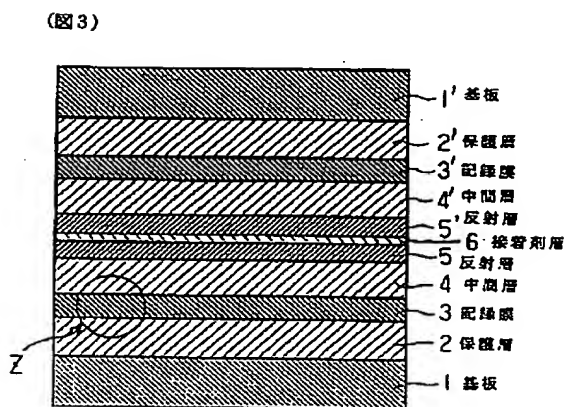
- 1, 1' 基板
- 2, 2' 保護層
- 3, 3' 記録膜
- 3a 相変化成分（残成分）
- 3b 高融点成分
- 4, 4' 中間層
- 5, 5' 反射層
- 6 接着剤層
- 11, 11' 基板
- 12 保護層
- 13 記録膜
- 14 中間層
- 15 反射層
- 16 接着剤層
- 21, 21' 基板
- 22, 22' 保護層
- 23, 23' 記録膜
- 23a' マスク層
- 23b' 誘電体層
- 23c' 記録層
- 24, 24' 中間層
- 25, 25' 反射層
- 26 接着剤層
- 31 光スポット
- 32a, 32b 記録マーク
- 33 マスクとして働く範囲
- 34 検出範囲（アパーチャ）
- 35 高温領域
- B 記録ビット



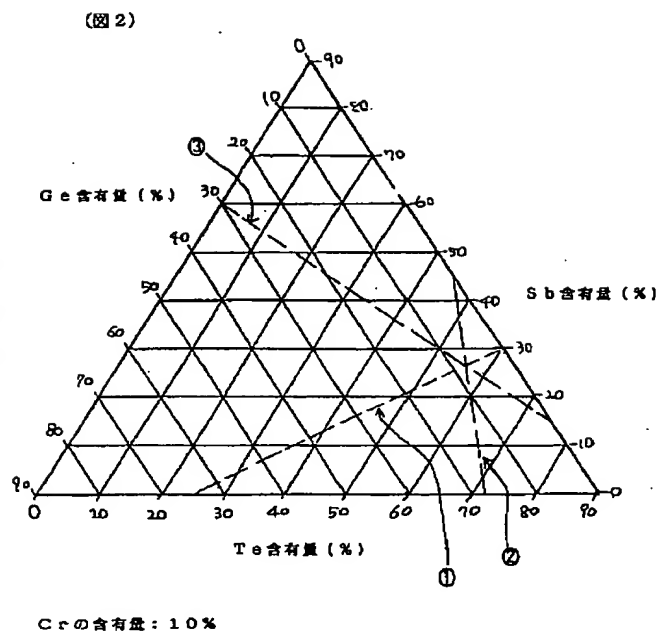
【図1】



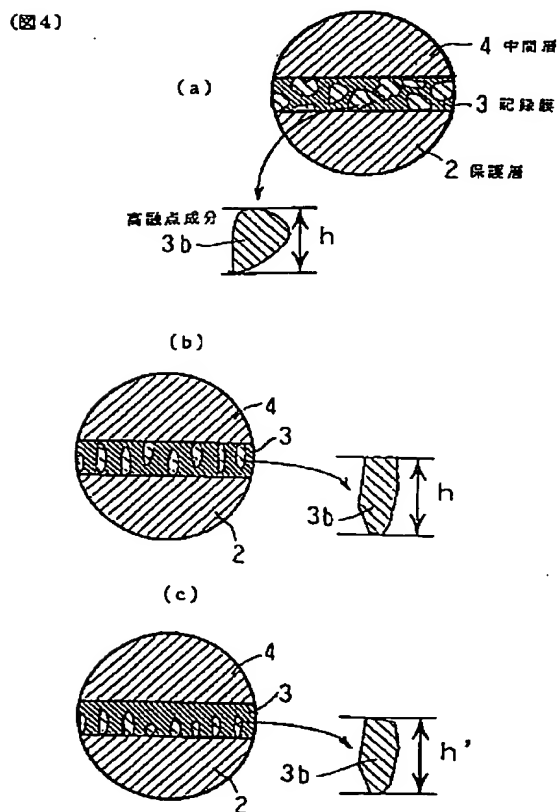
【図3】



【図2】



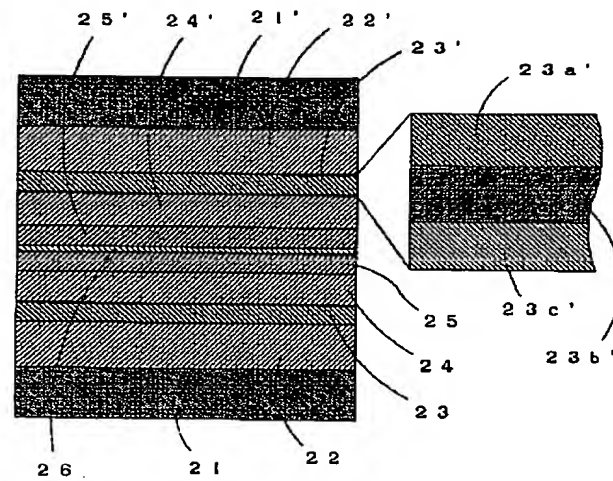
【図4】





【図10】

(図10)



21, 21' : 基板  
 22, 22' : 保護層  
 23, 23' : 記録膜  
 24, 24' : 中間層  
 25, 25' : 反射層  
 26 : 接着剤層

23a' : マスク層  
 23b' : 誘電体層  
 23c' : 記録層

フロントページの続き

(72)発明者 西田 哲也

東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地  
 株式会社日立製作所中央研究所内